

n° CNRS

AO 4222

T H È S E

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Philippe B U R G A U D

Sujet : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA GELIFICATION DES POLYESTERS
TRIDIMENSIONNELS.

Soutenue le 22 avril 1970 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAMPETIER Président

P. CADIOT } Examineurs
P. SIGWALT

J. PARROD } Invités
Cl. M. BRUNEAU

T H È S E

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Philippe B U R G A U D

Sujet : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA GELIFICATION DES POLYESTERS
TRIDIMENSIONNELS.

Soutenue le 22 avril 1970 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAMPETIER Président

P. CADIOT }
P. SIGWALT } Examinateurs

J. PARROD }
Cl. M. BRUNEAU } Invités

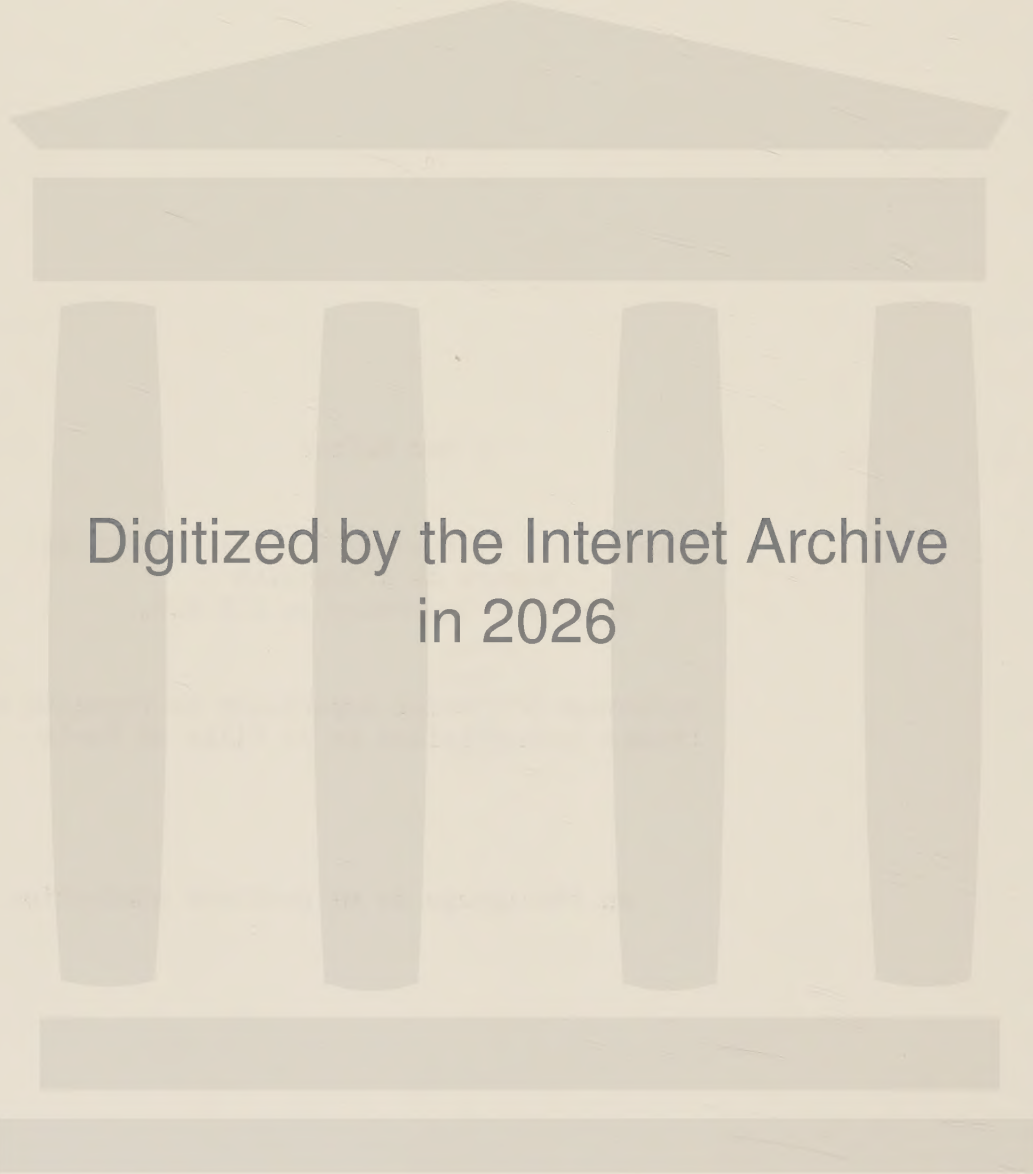


A mon Maître

Monsieur le Professeur Georges CHAMPETIER
Membre de l'Institut
Directeur honoraire du C.N.R.S.

Directeur à l'Ecole supérieure de Physique et de
Chimie industrielles de la Ville de Paris

en témoignage de ma profonde admiration.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550209_0020

A mes parents

A ma femme.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Ecole supérieure de Physique et de Chimie industrielles de la ville de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur Georges CHAMPETIER. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude et mes remerciements pour la grande bienveillance dont il m'a toujours honoré.

Je voudrais remercier tout particulièrement Monsieur Claude Marcel BRUNEAU, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Caen, qui a dirigé ce travail. Sa parfaite connaissance des problèmes ici débattus a été pour moi le soutien le plus sûr. Je tiens à lui témoigner ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur Jacques PARROD, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour l'intérêt qu'il a porté à ces recherches et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie également Monsieur Paul CADIOT, Directeur adjoint de l'Ecole nationale supérieure de Chimie de Paris, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et Monsieur Pierre SIGWALT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de cet ouvrage et tout spécialement Madame Paulette RAMEAU.

Que tous mes amis du laboratoire trouvent ici l'expression de ma très vive sympathie.

Ma gratitude va enfin au CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE dont l'aide matérielle m'a permis de mener à bien ce travail.

I N T R O D U C T I O N.

Les polymères linéaires, résultant de la polycondensation ou de la polymérisation de monomères bifonctionnels, sont fusibles et solubles dans des solvants appropriés. Au contraire, les polymères tridimensionnels obtenus à partir de monomères, dont une partie, au moins, possède une fonctionnalité supérieure à deux, sont infusibles et insolubles dans tous les solvants qui ne les dégradent pas.

Mais ces propriétés d'insolubilité et d'infusibilité n'apparaissent qu'à partir d'un certain degré d'avancement de la réaction. Il y a alors prise en masse, parfois soudaine, du milieu réactionnel : c'est le phénomène de gélification.

Industriellement, les polyesters tridimensionnels sont classés en deux catégories. Dans la première figurent les résines "glyptals". Ce nom, donné à l'origine au polyester formé par polycondensation du glycérol et de l'anhydride phtalique, désigne tout polyester, résultat de la polycondensation d'un polyalcool sur un polyacide. La fabrication de matières moulées, transparentes ou opaques, les résines pour moulage, les résines coulées sont une utilisation courante de ces polyesters (1).

Les résines "alkydes" constituent la deuxième catégorie. Ces polyesters sont des polymères du type glyptal, modifiés par des mono-acides gras à longue chaîne saturés ou non. Cette addition confère au polymère une certaine souplesse et une meilleure solubilité, ainsi que la faculté de durcir à l'air lorsque les doubles liaisons sont en proportions suffisantes. Ces substances sont employées en grande quantité dans l'industrie des peintures et vernis (1).

L'importance de ces polyesters est donc considérable.

L'interprétation et la prévision de la gélification dans les polymères tridimensionnels ont suscité de nombreux travaux depuis les premières recherches effectuées par W.H. CAROTHERS (2) et P.J. FLORY (3 à 6).

Mais l'édification d'une théorie se heurte à l'alternative suivante : trop élaborée, elle ne permet pas toujours des vérifications expérimentales aisées, trop simple elle conduit nécessairement à négliger des données très évidentes comme l'existence de réactions intramoléculaires, l'influence de fonctions de réactivités différentes, l'action contraignante de la structure d'un ou des produits de départ, sur la structure spatiale du réseau. Ainsi R.J. BLACKINTON (7) pouvait écrire en 1967 qu'"il y avait beaucoup à faire dans le domaine de la recherche fondamentale et dans l'application des principes de base de la chimie physique à la fabrication des résines bien qu'elles fussent utilisées depuis plus de 40 ans".

GENERALITES SUR LA GELIFICATION.

=====

I - Théories classiques.

Le phénomène de gélification, observé au cours de la polycondensation de monomères dont certains sont multifonctionnels, fût pressentir très tôt l'importance du rôle de la fonctionnalité sur ce phénomène.

W.H. CAROTHERS admet que la gélification survient quand toutes les liaisons intermoléculaires sont réalisées et que le polymère est constitué d'une seule macromolécule géante. Il propose une relation simple pour calculer le degré d'avancement de la réaction à la gélification (2). Le degré d'avancement critique théorique p_c se déduit de la formule générale donnant le degré de polymérisation $\overline{DP}_n$

$$p = \frac{2}{\overline{f}} \left(1 - \frac{1}{\overline{DP}_n} \right)$$

en attribuant une valeur infiniment grande au degré de polymérisation, soit

$$p_c = \frac{2}{\overline{f}}$$

Dans cette relation $\overline{f}$ est une fonctionnalité moyenne quand le système présente des monomères de fonctionnalité différente. Pour le système composé par deux moles de glycérol et trois moles d'anhydride phtalique

$$f = \frac{2 \times 3 + 3 \times 2}{5} = 2,4$$

d'où

$$p_c = \frac{2}{2,4} = 0,833.$$

En 1941, P. J. FLORY (3 à 6) en se fondant sur des considérations d'ordre statistique établit un ensemble de relations permettant d'obtenir la valeur critique p_c du degré d'avancement, la distribution des masses macromoléculaires moyennes et la répartition des fractions solubles et gélifiées pour un certain nombre de systèmes macromoléculaires.

Cette théorie repose sur les deux hypothèses fondamentales suivantes :

1°/ - Tous les groupements fonctionnels sont également réactifs.

2°/ - Toutes les réactions intramoléculaires, conduisant à des structures cycliques sont supposées ne pas se produire.

Le critère de gélification, du point de vue physico-chimique est que la masse macromoléculaire moyenne en poids devient infinie, par la formation de macromolécules "infiniment grandes".

Dans ces conditions le coefficient de branchement α , paramètre important de la théorie, prend la valeur critique :

$$\alpha_c = \frac{1}{f - 1}$$

formule dans laquelle f est la fonctionnalité des unités de branchement.

Le paramètre α se définit comme la probabilité que possède un groupement réactif appartenant à une unité multifonctionnelle, de conduire, par l'intermédiaire d'un enchaînement d'unités bifonctionnelles, à une autre unité multifonctionnelle.

Dans le cas d'une polycondensation comportant, par exemple, d'une part des unités bifonctionnelles et trifonctionnelles de l'espèce A, et d'autre part, des unités bifonctionnelles B, susceptibles d'interagir, le calcul de α en fonction de p conduit à l'expression :

$$\alpha = \frac{r p_A^2 \rho}{1 - r p_A^2 (1 - \rho)}$$

où r est le rapport du nombre de groupements fonctionnels A au nombre de groupements fonctionnels B.

ρ est la proportion de groupements A appartenant à des unités de branchement.

p_A la probabilité pour qu'un groupement A ait réagi.

Pour le système stoechiométrique anhydride phtalique-glycérol, la fonctionnalité f des unités de branchement, constituées par le glycérol, est égale à 3. ρ est égal à 1, puisqu'il n'y a pas d'unité bifonctionnelle à groupement alcool, soit :

$$\alpha = \frac{1}{f - 1} = \frac{1}{2}$$

et

$$\alpha = r p_A^2$$

avec

$$r = 1$$

d'où :

$$P_A = \sqrt{\alpha} = 0,707$$

La théorie de FLORY a été généralisée, et en particulier le calcul de α étendu à des systèmes plus compliqués par W.H. STOCKMAYER (8) (9) L.C. CASE (10 à 13) et M. JONASON (14).

Les deux hypothèses de départ se justifient par certaines données expérimentales. P.J. FLORY (15, 16, 17) a montré sur des polymères linéaires, que la réactivité des groupements fonctionnels ne dépendait pas de la taille des macromolécules sur lesquelles ils se trouvent, si le premier stade de la réaction est négligé et, comme il a été montré par la suite, également le dernier (18). Une justification théorique en a aussi été présentée par J. PARROD (19). De même R.H. KIENLE (20, 21, 22) et T.F. BRADLEY (23, 24) ont pu montrer sur certains polymères multifonctionnels que la formation de liaisons intramoléculaires était négligeable dans les stades précédant la gélification.

Néanmoins, les écarts constatés entre les résultats expérimentaux et ceux prévus théoriquement ont suscité deux types de recherches portant, soit sur le problème des liaisons intramoléculaires, soit sur la réactivité des groupes fonctionnels.

1°/ - Formation de cycle par liaison intramoléculaire.

L'interprétation des écarts par la formation de cycles, ce que la théorie exclut, est issue des résultats expérimentaux de polycondensations effectuées en solution.

Les polycondensations réalisées en milieu dilué favorisent en effet la formation de macromolécules cycliques. Dans un certain domaine de dilution, la quantité de cycles formés diminue quand la concentration en

polymère augmente. L'extrapolation à dilution nulle de cette tendance donne la valeur du degré d'avancement à la gélification qui serait obtenue en masse, s'il ne se faisait pas de cyclisation. Et les valeurs ainsi calculées sont très proches des valeurs théoriques. W.H. STOCKMAYER et L.L. WEIL (26) obtiennent pour le système stoechiométrique acide adipique/pentaérythritol, polycondensé en solution, la valeur du degré d'avancement critique $p_c = 0,578 \pm 0,005$ (p_c théorique : 0,578), au lieu de $p_c = 0,63$ pour la polycondensation effectuée en masse. Pour le même système, M. GORDON et G.R. SCANTLEBURY (27), trouve la valeur extrapolée $p_c = 0,561$. De même I. WALTCHER et I. MILLER (28) obtiennent par extrapolation à dilution nulle, pour le système stoechiométrique tétra (β carboxy-éthyl)cyclohexanone.diéthylèneglycol, la valeur $p_c = 0,585$ à $110,8^\circ\text{C}$ ($p_c = 0,582$ à 136°C).

Aussi la formation de structures cycliques a suscité de nombreux travaux tant théoriques (27) (29) (30) (31), qu'expérimentaux (27)(32)(33)(34).

Il semble bien qu'il soit impossible d'éluder cette question, car toutes les études entreprises à partir de la théorie de P.J. FLORY doivent en tenir compte, bien que cette théorie l'exclut, a priori !

2°/ - Réactivité des groupes fonctionnels.

L'invariance de la réactivité d'un groupement fonctionnel avec la taille de la macromolécule ne comprend évidemment pas le cas où un monomère présente, au départ, une différence de réactivité entre ces groupements. Ainsi le glycérol possède deux hydroxyles primaires et un hydroxyle secondaire dont la réactivité est différente. Dans l'anhydride phtalique, l'ouverture du cycle au cours d'une première réaction se fait plus rapidement que la même réaction sur la fonction acide libérée (35).

Une étude théorique a été présentée par A. DI GIACOMO (36), mais surtout par L.C. CASE (10 à 13). Celui-ci fait intervenir la différence de réactivité dans les groupements hydroxyles. Il fonde cette distinction sur des résultats de cinétique de polycondensation. Il distingue en outre les diacides symétriques (type acide adipique), disymétriques (acide orthophtalique) et les anhydrides (anhydride orthophtalique).

M. JONASON (14) démontre par la suite que la distinction entre les groupements alcool primaire et secondaire ne se justifie pas d'après les résultats expérimentaux publiés et que, si la distinction existe, elle est théoriquement négligeable dans le modèle de P.J. FLORY. En effet, en admettant que les hydroxyles secondaires réagissent 4 fois moins vite que les hydroxyles primaires (résultat fourni par des expériences de cinétique d'estérification), M. JONASON montre que la valeur du degré d'avancement à la gélification, au lieu d'être $p_c = 0,707$ (théorie de P.J. FLORY) pour le système stoechiométrique glycérol/diacide, devient $p_c = 0,713$; Les résultats des calculs de L.C. CASE (10) conduisent à la même conclusion. En effet, pour un rapport des vitesses d'estérification des groupes alcool égal à 5, celui-ci calcule une valeur $p_c = 0,729$.

Il devrait exister une différence de réactivité de l'ordre de 20 pour retrouver les résultats expérimentaux de R.H. KIENLE et coll. (20 à 23). E.R. MOORE (37) montre, à son tour, d'après les résultats de R.H. KIENLE et coll. (20) (21) que la distinction entre anhydride et acide faite par L.C. CASE ne se justifie pas du point de vue théorique, puisque les mêmes valeurs du degré d'avancement critique sont obtenues pour le système glycérol/anhydride phtalique et le système glycérol/acide orthophtalique

3°/ - Problème de la fonctionnalité.

La fonctionnalité f figurant dans les formules varie avec les auteurs.

Nous avons vu que W.H. CAROTHERS considère une fonctionnalité moyenne. Pour un système stoechiométrique 3-2 fonctionnel (par exemple, trialcool-diacide) $\bar{f} = 2,4$.

P.J. FLORY utilise la fonctionnalité des unités de branchement.

Mais il ne dit rien sur la fonctionnalité d'un système qui comporterait des unités de branchement de fonctionnalités différentes. On utilise alors généralement une fonctionnalité moyenne (38 à 45), assortie ou non d'une fonctionnalité réduite. Par fonctionnalité réduite R. BROWN et coll. (46) entendent une fonctionnalité recalculée pour le constituant qui se trouve en excès, en multipliant la fonctionnalité réelle par la proportion maximale dans laquelle ce constituant peut réagir. Par exemple, pour le système comprenant 1 mole d'acide laurique ($f = 1$), 1 mole d'anhydride orthophtalique ($f = 2$), et 1 mole de pentaérythritol ($f = 4$), la fonctionnalité du pentaérythritol ne sera pas 4, mais 3, car pour un degré d'avancement de la réaction de 100%, seulement les 3/4 des groupements alcool seront consommés :

$$f_{\text{alcool}} = 4 \times 3/4 = 3$$

et la fonctionnalité moyenne du système est alors :

$$f = \frac{1 \times 1 + 2 \times 1 + 3 \times 1}{3} = 2$$

La théorie de P.J. FLORY, ou même la simple formule de W.H. CAROTHERS sont encore couramment utilisées et font l'objet de perfectionnements, qui, bien souvent, conduisent à des résultats pratiquement inexploitable.

Le concept de gélification des composés macromoléculaires

multifonctionnels selon la théorie classique a été récemment remis en cause par C.M. BRUNEAU (47). Revenant sur l'interprétation de la valeur infinie des degrés de polymérisation, celui-ci montre à quelle inconséquence formelle conduit un tel concept (48).

II - Théories actuelles.

Les travaux de I.J. GOOD (49) (50) dans le cadre plus général de la "théorie des processus en cascade" (51) ont été utilisés par M. GORDON (52) (53) pour l'étude statistique des polymères multifonctionnels. L'utilisation de fonctions génératrices permet à M. GORDON de calculer les différentes masses moléculaires moyennes, le point de gélification et la fraction soluble, de façon beaucoup plus directe que par l'emploi du calcul des probabilités.

Le rôle de la cyclisation n'est pas ici primordial du point de vue phénoménologique. Mais la mesure du taux de cyclisation est parfaitement possible, par la définition d'une constante de vitesse caractéristique de la réaction de formation d'un cycle, et par la mesure expérimentale de la fraction des fonctions qui ont réagi de façon intramoléculaire (54) (26).

Il est aussi possible de tenir compte du départ plus ou moins complet de l'eau de polycondensation, ou des vitesses d'estérification différente des hydroxyles primaires et secondaires.

D'un autre côté, les données de la "théorie des graphes" conduisirent C.M. BRUNEAU (55) à interpréter théoriquement le comportement des systèmes macromoléculaires multifonctionnels, essentiellement du double point de vue structural et stochastique, en définissant de façon axiomatique les importantes notions de réaction intermoléculaire et intramoléculaire. Ces notions, respectivement liées à celles de nombre de molécules et de nombre de cycles, permettent, par l'étude topologique du réseau d'accéder à une définition de la tridimensionnalité,

tandis que l'évolution du réseau peut s'interpréter par l'étude statistique des liaisons susceptibles de s'établir entre les différentes composantes moléculaires.

Contrairement à la théorie des "processus en cascade", le rôle de la cyclisation est ici primordial. La notion de réaction intramoléculaire fait partie intégrante de la théorie, et le phénomène de gélification est directement lié aux réactions de cyclisation. Bien plus, un système dans lequel il ne se produit pas de réaction intramoléculaire ne gélifie pas.

III - Le point de gel.

Depuis une dizaine d'années, les recherches poursuivies sur les polyesters tridimensionnels ont fait évoluer les idées généralement admises sur le phénomène de gélification. La présentation qui en est faite par E.G. BOBALEK et coll. (56), reprise par D.H. SOLOMON (57 à 63), se rapproche vraisemblablement beaucoup de la réalité.

D'après la définition du point de gel de P.J. FLORY, lorsque la masse moléculaire augmente, pour un degré d'avancement critique de la réaction, il y a formation possible d'un réseau macromoléculaire "infini".

En fait, la grandeur exacte des agrégats ou particules n'est pas connue : ils seront appelés microgels par E.G. BOBALEK.

Les microgels sont dispersés dans le polymère de poids moléculaire plus faible qui joue le rôle de solvant. Ces particules colloïdales sont en suspension, stabilisées par un arrangement, peut être de type micellaire. Des particules plus importantes se forment par aggrégation de microgels. C'est ce que semble montrer les observations

de D.H. SOLOMON et coll. (63) sur l'accessibilité des groupes hydroxyles libres dans les résines "alkydes". En effet la quantité de groupes hydroxyle libres déterminée par dosage est plus faible que la quantité théorique, cet écart demeurant constant lorsque la masse moléculaire augmente. Les auteurs en déduisent que les groupements hydroxyles non réactifs ne se trouvent que dans les microgels et que leur nombre ne s'accroît pas quand les microgels s'aggrègent. Et par ailleurs dans la fraction soluble, séparée des microgels, la mesure des groupements hydroxyle libres correspond à la valeur théorique (62).

Lors de la croissance des microgels la masse moléculaire du milieu augmente et sa polarité change. Finalement les forces qui intervenaient pour la stabilisation des micelles ne suffisent plus. L'équilibre est rompu et il se produit une inversion de phase, les microgels rassemblés forment le milieu continu solide et retiennent les restes de monomère et le polymère de bas poids moléculaire. Il y a gélification au sens physique, c'est à dire prise en masse.

Il faut noter que si D.H. SOLOMON et coll. (62) ont pu observer des microgels au microscope électronique dans les résines "alkydes", la même recherche n'a rien donné dans le cas des résines "glyptals".

On remarquera que ce qui nous intéresse ici correspond au point de gel théorique du schéma (Figure 1). (point A).

En pratique l'écart entre le point de gel théorique (apparition des premiers microgels) et l'inversion de phase (prise en masse) peut être faible.

En tous cas, les observations faites au laboratoire sur des polyesters du type "glyptal" conduisent à penser que le processus est le même, au moins au niveau macroscopique, se traduisant successivement par l'apparition d'une phase liquide homogène composée des monomères et de polymère de bas poids moléculaire, puis d'une phase hétérogène comportant

Apparition des microgels
Point de gélification

Inversion de phase
Prise en masse

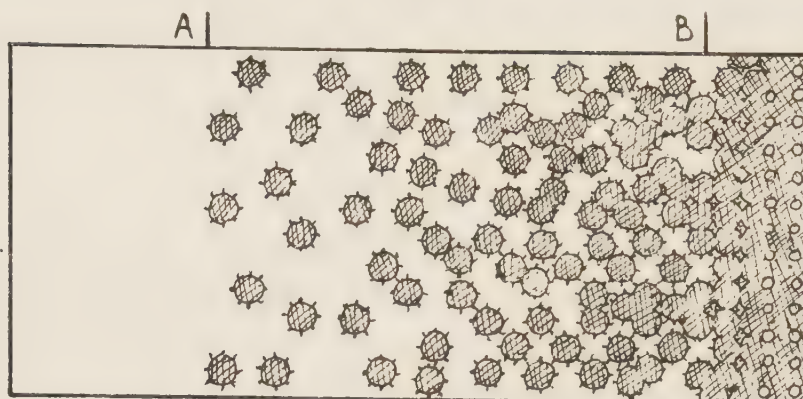


Fig.1. Modèle proposé par E.G. BOBALEK et coll. (56).

des microgels dispersés dans le milieu liquide, et enfin la prise en masse.

Le point de gélification, ou transition critique, correspond alors à l'apparition dans la phase liquide, de microgels insolubles dans un solvant du polyester non gélifié.

Cette définition est loin d'être unanimement adoptée.

Si c'est le cas pour D.H. SOLOMON et coll. (57) (63), pour E.G. BOBALEK et coll. (56), ou pour K.A. ANDRIANOV et coll. (44), d'autres auteurs prennent une définition différente :

A.H. STRECKER et D.M. FRENCH (64) considèrent comme limite de gélification le moment où la viscosité du milieu devient infinie. Ce critère est sensiblement voisin de la prise en masse.- critère utilisé depuis plus de trente ans - auquel se réfère T. YOSHIDA (65), ou de l'arrêt d'un barreau aimanté, servant à l'agitation du polymère au cours de la polycondensation, critère utilisé par M. GORDON (27).

Dans le cas des polycondensations effectuées en

présence d'un solvant inerte le point de gélification est généralement pris au moment où du polymère apparaît collé sur l'agitateur, définition adoptée par R.J. BLACKINTON (66), G. CHRISTENSEN (31), ou encore J.J. BERNARDO et P. BRUINS (34).

Mais malgré le nombre d'études faites sur la gélification, la somme de résultats expérimentaux reste faible. Ce sont ou bien toujours les mêmes systèmes simples qui sont étudiés, et pratiquement toujours dans des proportions stoechiométriques, ou bien, lorsqu'ils sont très complexes toute comparaison avec une théorie quelconque reste illusoire (66).

Il nous a donc paru nécessaire d'étudier des systèmes polyalcool-polyacide, de manière approfondie. Notre choix s'est porté sur des systèmes simples de manière à rencontrer un nombre minimum de paramètres inconnus, systèmes dont nous avons cherché à déterminer le domaine complet de gélification.

Les systèmes choisis sont les suivants :

- trialcool/triacide
- tétraalcool/triacide
- trialcool/diacide
- tétraalcool/diacide
- trialcool/triacide/acide-alcool.

Le problème de la réactivité des groupements fonctionnels sera traité en cours de développement. Nous examinerons également le problème des réactions secondaires et celui de la température de polycondensation.

IV - Eléments de la théorie des graphes stochastiques appliqués à la
synthèse de composés macromoléculaires.

Dans notre travail, les éléments théoriques nous sont fournis par la théorie de C.M. BRUNEAU (55), et la discussion des résultats expérimentaux est faite par rapport à cette théorie.

Celle-ci distingue les systèmes homogames, les systèmes hétérogames vrais et les systèmes pseudo-hétérogames.

1°/ - Les systèmes homogames sont des systèmes pour lesquels les sites réactionnels appartiennent à une espèce unique, une liaison pouvant s'établir entre deux quelconques d'entre eux.

2°/ - Les systèmes hétérogames, étudiés ici, sont des systèmes constitués d'entités porteuses de sites appartenant à deux espèces distincts A et B, une liaison ne pouvant s'établir qu'entre un site A et un site B.

A - Pour les systèmes hétérogames vrais, systèmes dans lesquels les unités bifonctionnelles portent deux sites identiques, le degré d'avancement à la gélification, ou transition critique, est donné par l'équation générale, ordonnée par rapport aux puissances décroissantes de p_A , quand $r < 1$ ($r = N_A/N_B$) :

$$\begin{aligned}
& p_A^6 r^3 (1-\alpha)^2 (1-\beta)^2 [r\alpha^2(1-\beta) + \beta^2(1-\alpha)] (\bar{F}-2) \\
& + 2 p_A^5 \alpha \beta r^3 (1-\alpha)^2 (1-\beta)^2 (\bar{F}-4) \\
& + p_A^4 r^2 (1-\alpha)(1-\beta) (\bar{F}-2) \{ [r\alpha^2(1-\beta) + \beta^2(1-\alpha)] [(1-r)(1-\beta)-2] \\
& \quad + 4 \alpha \beta r(1-\alpha)(1-\beta) - 4[r\alpha^2(1-\beta) + \beta^2(1-\alpha)] + 2r\alpha^2(1-r)(1-\beta)^2 \} \\
& + 2 p_A^3 r^2 (1-\alpha)(1-\beta) \{ \alpha \beta (\bar{F}-2) [(1-r)(1-\beta)-2] + 2[r\alpha^2(1-\beta) + \beta^2(1-\alpha)] \} \\
& + p_A^2 r \{ [r\alpha^2(1-\beta) + \beta^2(1-\alpha)] [1-(1-r)(1-\beta)] (\bar{F}+2) + 2(1-r)(1-\beta) \\
& \quad [2 \alpha \beta r(1-\alpha)(1-\beta) - r\alpha^2(1-\beta) + \beta^2(1-\alpha)] \} \\
& + 2 p_A r \{ [1-(1-r)(1-\beta)] [\alpha \beta \bar{F} - 2 r\alpha^2(1-\beta) - 2\beta^2(1-\alpha)] - 2\alpha \beta (1-r)(1-\beta) \} \\
& \quad - 4\alpha \beta r [1-(1-r)(1-\beta)] - 2\beta^2(1-r) = 0.
\end{aligned}$$

formule dans laquelle α est le rapport du nombre de sites A appartenant à des unités multifonctionnelles ($f > 2$) du type A au nombre total de sites du type A, β le rapport du nombre de sites B appartenant à des unités multifonctionnelles du type B au total des sites du type B, et $\bar{F}$ la fonctionnalité moyenne des unités multifonctionnelles.

Lorsque $r > 1$ l'équation générale correspondante, dans laquelle $p = p_B$, s'obtient à partir de l'expression ci-dessus par l'ensemble des transformations :

$$\alpha \xleftrightarrow{\quad} \beta$$

$$r \xleftrightarrow{\quad} \frac{1}{r}$$

Ces deux équations peuvent s'exprimer soit en fonction de p_A , soit en fonction de p_B , par la transformation :

$$rp_A \quad \xleftrightarrow{\quad} \quad p_B$$

Cette équation se simplifie beaucoup pour les systèmes étudiés.

a/ - Systèmes_hétérogames_3-3_et_4-3_fonctionnels.

Dans ces systèmes α et β sont égaux à 1. En outre, soit r supérieur ou inférieur à 1, nous obtenons la même équation de transition critique :

$$p_A = \frac{r + 1}{r\bar{F}}$$

$$p_B = \frac{r + 1}{\bar{F}}$$

Système 3-3 fonctionnel

$$f_A = f_B = \bar{F} = 3$$

d'où :

$$p_A = \frac{1}{3r} + \frac{1}{3} \quad \text{et} \quad p_B = \frac{r}{3} + \frac{1}{3}$$

Système 4-3 fonctionnel

$$f_A = 3 \quad f_B = 4 \quad \bar{F} = \frac{\sum f_m f}{\sum m_f} = f_A f_B \frac{r+1}{f_A + r f_B}$$

$$\text{d'où : } p_A = \frac{1}{rf_B} + \frac{1}{f_A} \quad \text{et} \quad p_B = \frac{r}{f_A} + \frac{1}{f_B}$$

$$\text{soit : } p_A = \frac{1}{4r} + \frac{1}{3} \quad \text{et} \quad p_B = \frac{r}{3} + \frac{1}{4}$$

b/ - Systèmes hétérogames 3-2 et 4-2 fonctionnels.

Dans ces deux cas $\alpha = 0$ et $\beta = 1$, ce qui conduit à deux équations de transition critique différentes :

$$r < 1 \quad p_A^2 r(\bar{F} + 2) - 2 p_A 2r - 2(1-r) = 0$$

et

$$r > 1 \quad p_A = \frac{4}{r[(\bar{F}+4)-2r]}$$

avec $\bar{F} = 3$ pour les systèmes 3-2 fonctionnels et $\bar{F} = 4$ pour les systèmes 4-2 fonctionnels.

$$\text{Quand } r = 1 \quad p_A = \frac{4}{\bar{F} + 2}.$$

B - Les systèmes pseudo-hétérogameseux, sont caractérisés par le fait que les unités bifonctionnelles sont porteuses d'extrémités différentes A et B, les unités multifonctionnelles étant porteuses de sites du type A et/ou du type B - (Exemple : le système constitué par un tri-alcool, un triacide et un acide-alcool est un système pseudohétérogame, au sens de la définition).

Dans le cas où r est supérieur à 1, l'équation de transition critique est :

$$p^2(1-\beta)(\bar{F}-2) - p(\bar{F}-2 + 2R) + 2R = 0$$

avec

$$p = \frac{2r p_A}{r+1} = \frac{2p_B}{r+1}$$

et

$$R = \frac{r - 1 + 2\beta}{(r+1)}$$

Lorsque $r < 1$ l'équation de transition critique s'obtient en effectuant les transformations :

$$\begin{aligned} \beta &\rightarrow \alpha \\ r &\rightarrow 1/r \end{aligned}$$

Note :

p_A est le degré d'avancement calculé par rapport aux fonctions acide. En effet cette valeur est facile à atteindre expérimentalement par le dosage des fonctions acide libres réalisé sur le polycondensat.

p_B de la même manière, est le degré d'avancement calculé par rapport aux fonctions alcool.

Le passage est toujours possible entre p_A et p_B ,
puisque $p_B = rp_A$.

Une unité multifonctionnelle est aussi appelée noeud. La fonctionnalité "nodale" sera la fonctionnalité de l'unité multifonctionnelle considérée.

PARTIE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION

1 ère Partie

A/ - La polycondensation en masse.

La polycondensation des polyesters peut se faire en solution ou en masse. Le procédé en solution a généralement la préférence. La vapeur d'eau est extraite par distillation azéotropique avec le solvant. Certains auteurs obtiennent de cette façon une meilleure reproductibilité dans la préparation des résines alkydes quant à leurs propriétés chimiques et physiques (37) (56) (67). Le départ, par distillation ou sublimation, des monomères est plus faible, le reflux du solvant assurant un retour vers l'enceinte réactionnelle.

La polycondensation en masse a cependant été préférée ici, avant tout, pour éliminer l'effet de dilution causé par le solvant sur l'apparition de la gélification (28)(30)(32)(63)(66).

De même, l'utilisation de catalyseur a été proscrite. Pour tous les systèmes étudiés, la présence de catalyseur n'est nullement nécessaire pour accélérer la réaction. Il n'est donc pas utile d'ajouter un paramètre supplémentaire aux systèmes.

Il se produit, au cours de la polycondensation un départ des monomères, à la fois d'alcool et d'acide, ou d'anhydride, en quantité variable avec les proportions initiales des constituants. Dans la mesure du possible, il en est toujours tenu compte lors de l'évaluation de r , rapport réel des constituants ($r = N_A/N_B$) dans le polycon-

-densat final. Il est important de faire cette correction, car pour certains systèmes il arrive que 10% de la quantité initiale de l'un des constituants quitte le milieu réactionnel. La figure 2, relative au cas du système glycérol/anhydride phtalique, montre l'écart Δr (flèches) entre un point pour lequel le glycérol qui distille est négligé et un point pour lequel il en est tenu compte.

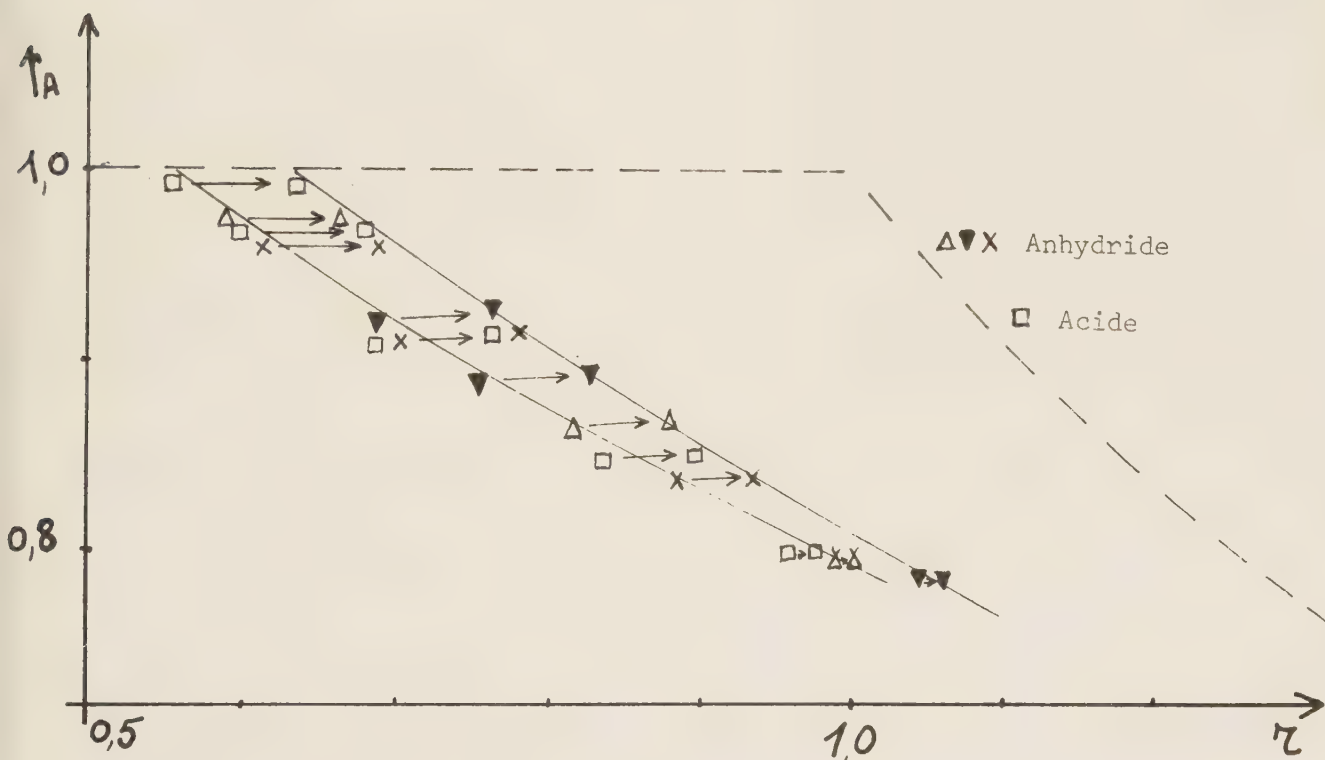


Fig.2.Système anhydride phtalique - glycérol.

Pour certains systèmes la prise en masse, constatée à une certaine température, ne correspond pas à une gélification. La fusion, obtenue à nouveau à plus haute température permet la poursuite de la réaction jusqu'à la gélification. La prise en masse du milieu réactionnel n'est donc pas un bon critère de gélification.

La température de polycondensation généralement adoptée est de 213°C. Toutefois, lorsqu'il semble se produire une certaine dégradation à cette température, ou lorsque la réaction est trop rapide pour

être contrôlée, la température est abaissée.

B/ - Détermination du point de gel.

Sur le polycondensat obtenu dans une expérience deux caractéristiques sont déterminées :

L'état d'évolution du système par rapport au point de gélification, tel qu'il a été défini (p. 13). Selon que la prise d'essai est entièrement dissoute, ou présente une certaine quantité de gels insolubles, l'essai se situe en deçà ou au delà de la limite de gélification.

Le degré d'avancement de la réaction. Celui-ci est mesuré par la proportion des fonctions acide ayant réagi, soit p_A avec $0 < p_A < 1$.

La proportion des fonctions alcool p_B est calculée en utilisant la relation :

$$p_B = r p_A \quad (r \text{ corrigé})$$

Le point de gel se situe donc sur la limite de séparation de deux zones : - une zone dans laquelle les essais sont entièrement solubles et une zone dans laquelle les essais sont gélifiés, les degrés d'avancement correspondants étant les plus voisins possible.

Le domaine de gélification est compris entre deux valeurs limites r_1 et r_2 .

Lorsque $r < r_1$, nous nous trouvons en excès d'alcool et le système ne gélifie pas, $p_A = 1, (p_B = r)$.

Lorsque $r > r_2$, le système ne gélifie pas non plus, il y a excès d'acide, $p_B = 1, (p_A = \frac{1}{r})$.

Lorsque $r_1 \leq r < r_2$, p_A prend des valeurs qui sont comprises entre 1 et $\frac{1}{r_2}$ et p_B des valeurs comprises entre r_1 et 1.

2 ème Partie

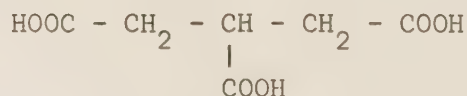
I SYSTEMES HETEROGAMES 3-3 FONCTIONNELS .

Ce sont des systèmes trialcool-triacide. A notre connaissance l'étude expérimentale de ces systèmes n'a jamais été faite. Il faut remarquer que la théorie de P.J. FLORY ne permet pas le traitement d'un tel système. Les seuls cas étudiés comportent des unités multifonctionnelles d'un seul type A ou B. Mais la généralisation de la théorie de P.J. FLORY faite par W.H. STOCKMAYER (8) (9) conduit à des relations utilisables dans ce type de problème. En fait, le plus souvent, les auteurs calculent une fonctionnalité moyenne et se servent de la formule simple de p.J. FLORY. C'est le cas par exemple de K.A. ANDRIANOV et coll.(40 à 45).

Pour les systèmes 3-3 fonctionnels, quel que soit $r = N_A/N_B$, la fonctionnalité moyenne $\bar{F}$ est égale à la fonctionnalité nodale des porteurs de sites A et des porteurs de sites B.

Dans l'étude de ces systèmes nous nous sommes efforcés d'examiner le rôle des groupements hydroxylés dans le phénomène de gélification.

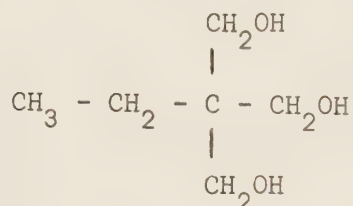
Le triacide est l'acide tricarballoylique :



Les trialcools polycondensés successivement sur ce

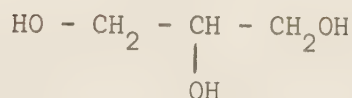
triacide sont les suivants :

Le triméthylolpropane :



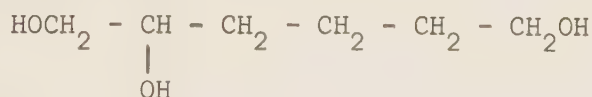
présentant trois hydroxyles primaires il servira d'alcool de référence.

Le glycérol :



Celui-ci présente deux groupements alcool primaire et un groupement alcool secondaire, de même que :

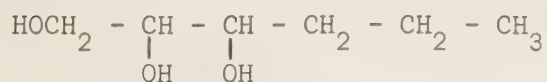
L'hexanetriol-1,2,6 :



En dehors de ces trialcools courants, deux autres trialcools, préparés au laboratoire, complètent la série.

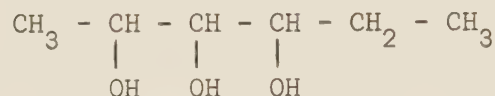
Il s'agit de :

L'hexanetriol-1,2,3



possédant deux hydroxyles secondaires et un hydroxyle primaire

et l'hexanetriol-2,3,4



qui présentent trois hydroxyles secondaires.

Pour la visualisation des résultats, trois représentations graphiques équivalentes sont possibles :

La représentation I, $p_A = f(r)$ est celle qui est directement fournie par l'expérience, puisque p_A est déterminé par dosage sur chaque essai.

La représentation II, $p_B = f(r)$

La représentation III, $p_A = f(\frac{1}{r})$

Les représentations II et III donnent théoriquement des droites et de ce fait facilitent la comparaison entre les résultats expérimentaux et les calculs théoriques.

Il faut remarquer, à cet égard, que pour tous les systèmes 3-3 fonctionnels étudiés des ajustements linéaires correspondent le mieux aux courbes expérimentales de gélification, dans les représentations graphiques II et III.

Le domaine expérimental de gélification est donné pour chaque système, dans les représentations I et II, sur les figures 3 à 7.

Nous pouvons constater qu'il n'existe pas un domaine

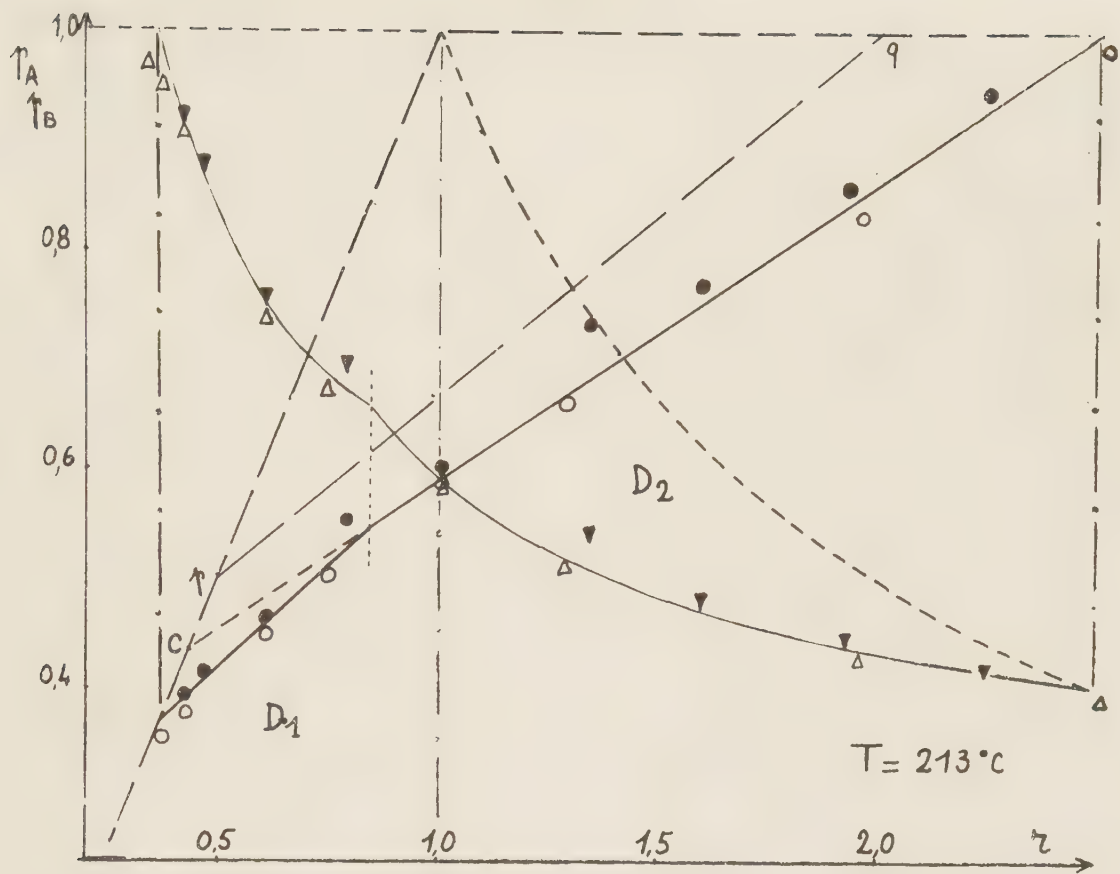
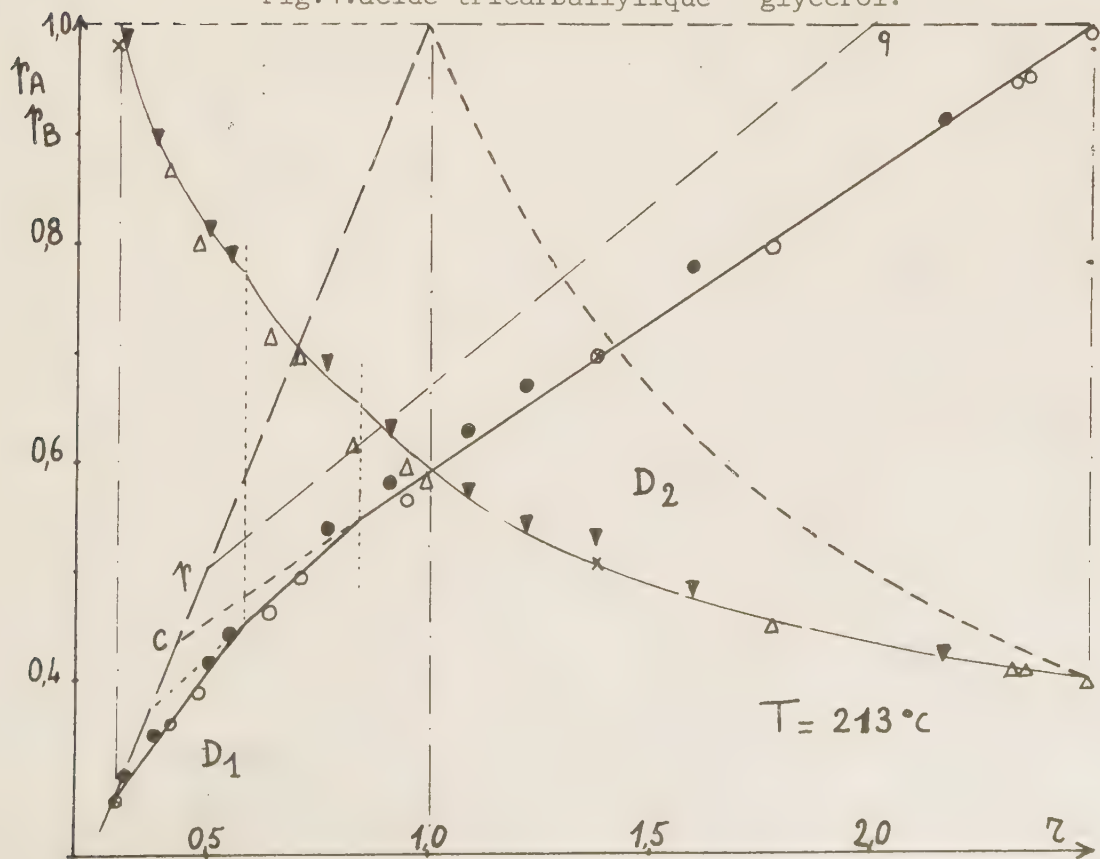


Fig.3. Acide tricarballvlique - triméthylolpropane.

Fig.4. acide tricarballvlique - glycérol.



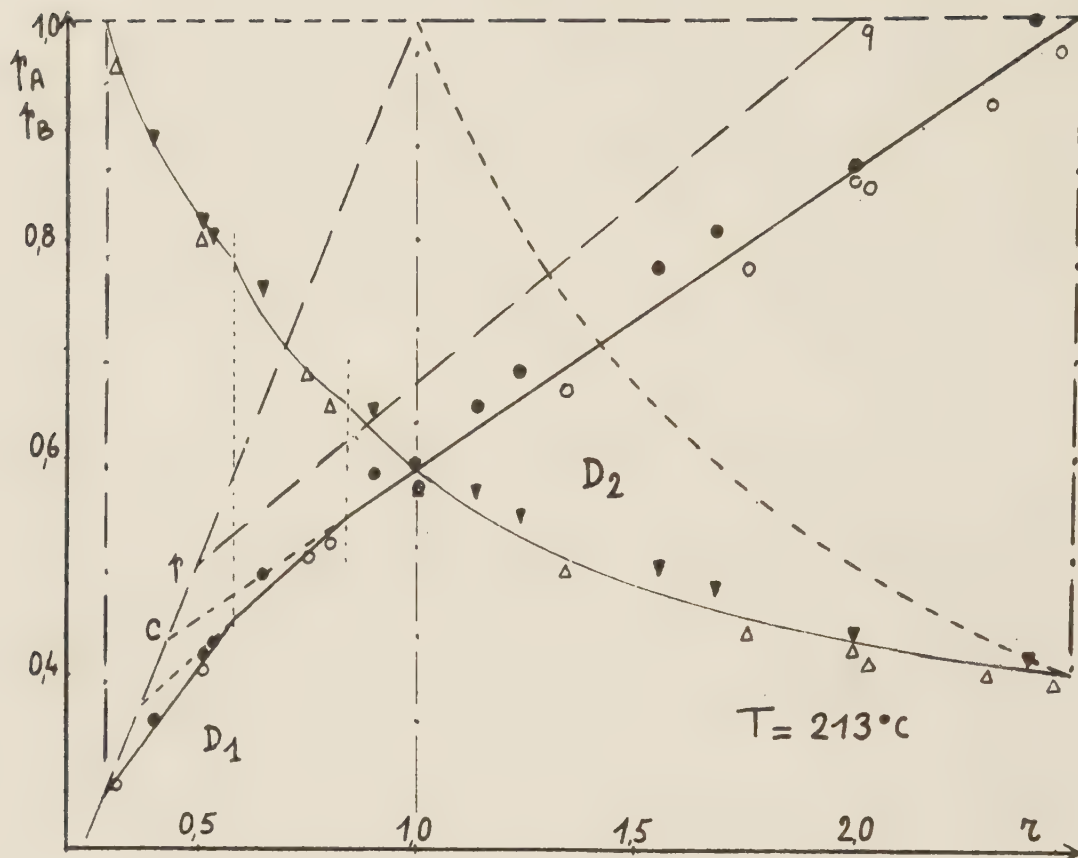
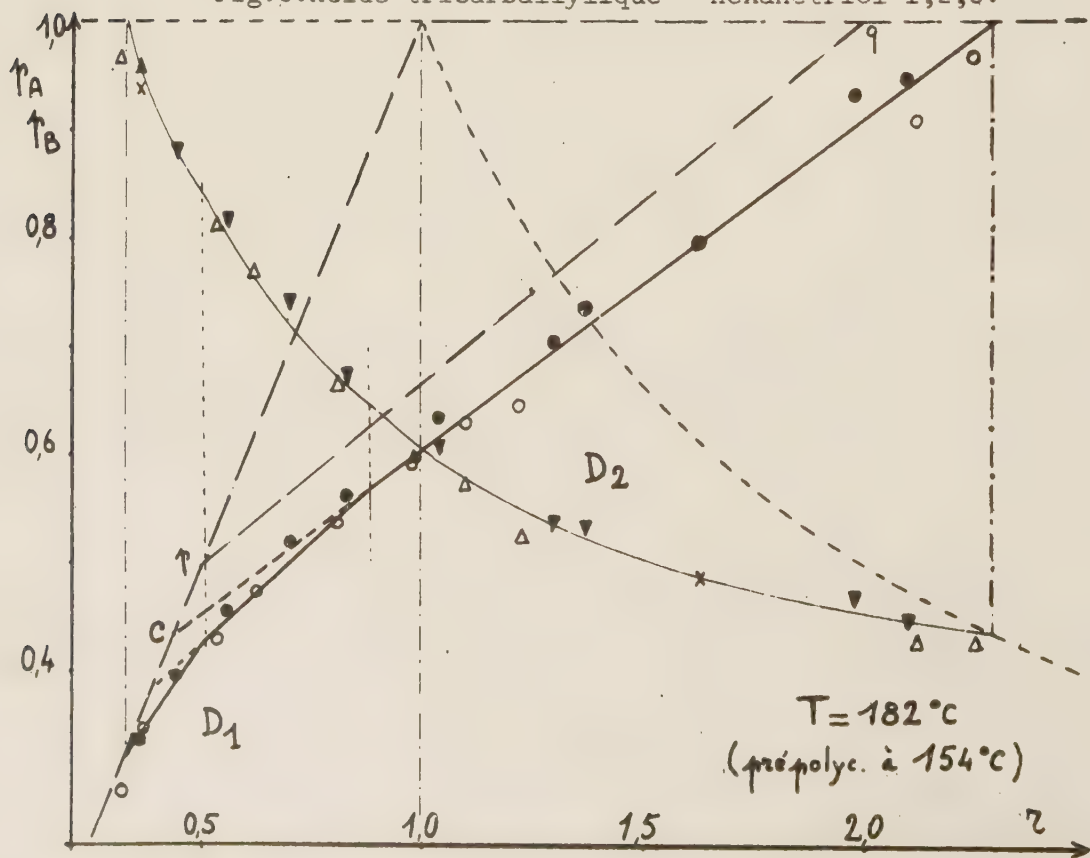


Fig. 5. Acide tricarballoylique - hexanetriol-1,2,6.

Fig. 6. Acide tricarballoylique - hexanetriol-1,2,3.



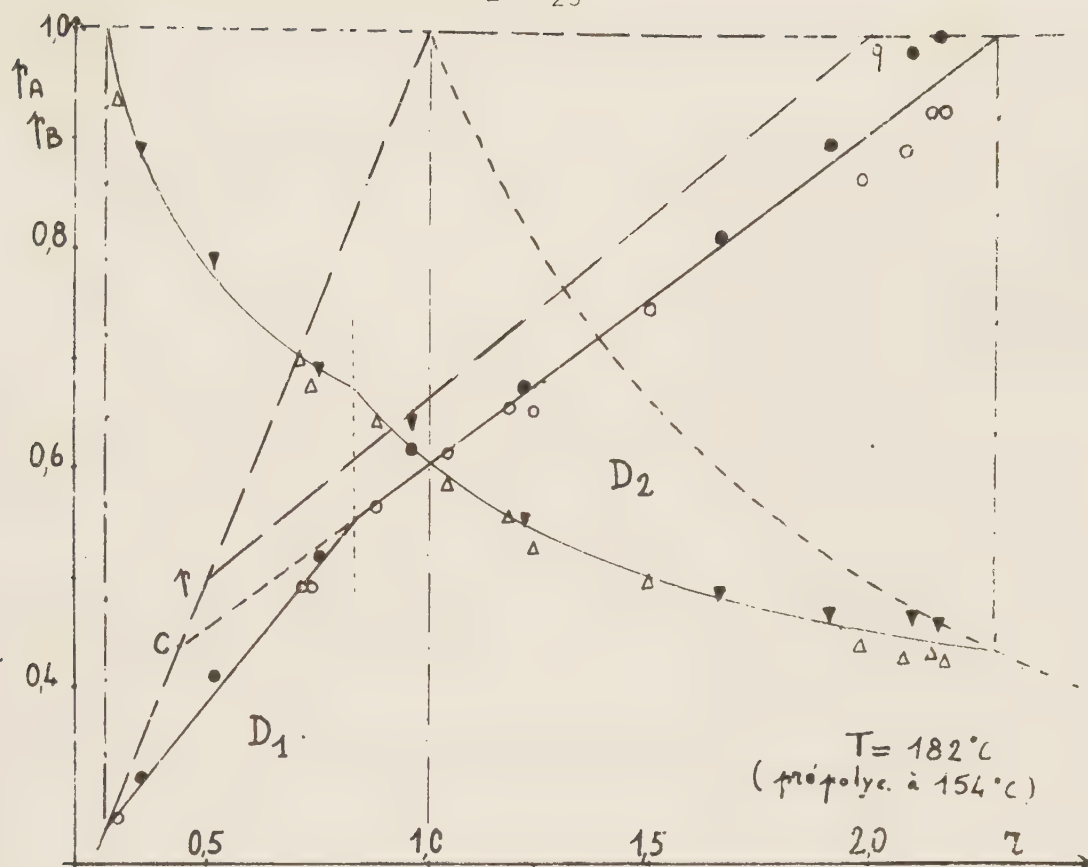


Fig. 7. Acide tricarballoylique - hexanetriol-2,3,4.

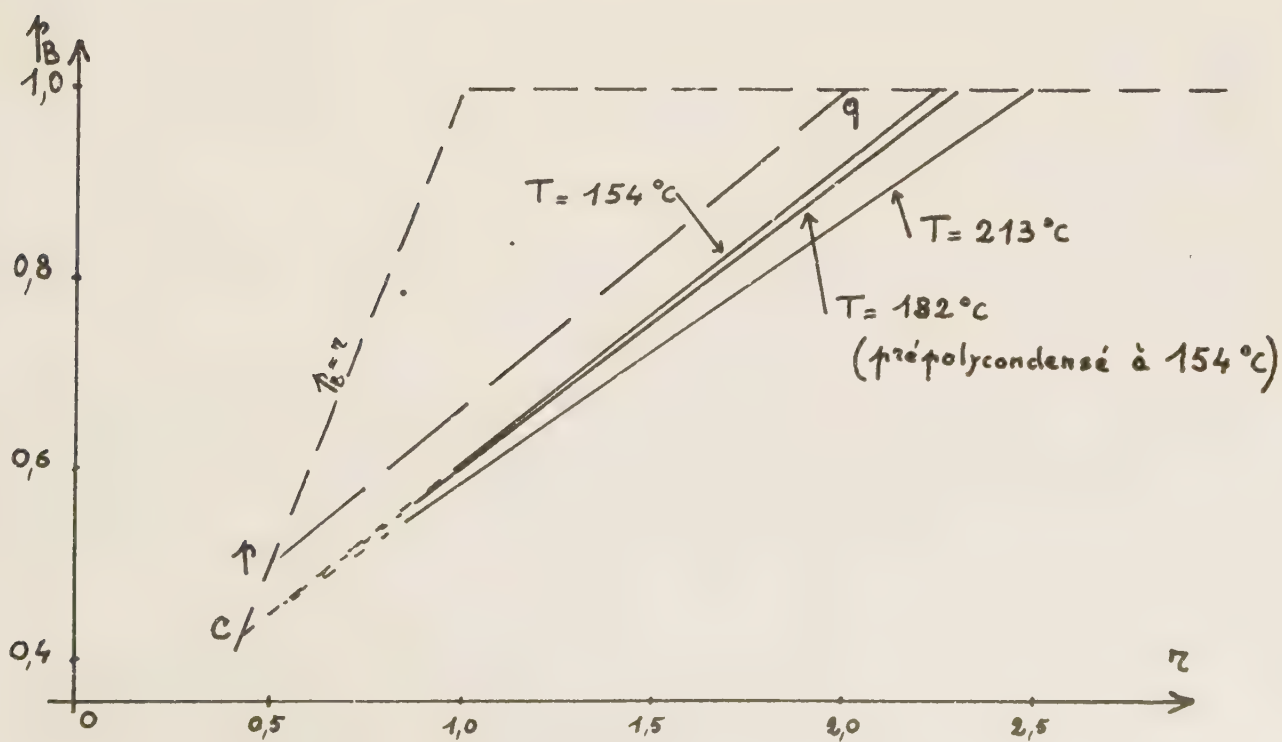


Fig. 8.

continu unique, comme le prévoit la théorie, mais deux sous-domaines D_1 et D_2 .

A/ - Influence de la température.

Avant d'aborder l'étude détaillée de ces systèmes, il y a lieu d'examiner la question de la température de polycondensation. Depuis les travaux de R.H. KIENLE et coll. (20 à 23), il semble admis que le point de gel est indépendant de la température. Les diverses études qui traitent de la gélification des polyesters ne considèrent jamais la température comme une variable possible. Seuls K. WEKUA et W. KLAUSCH (35) font état d'une variation du point de gel, pour le système anhydride phtalique/glycérol, en fonction de la température. Le degré d'avancement diminue lorsque la température augmente.

Les systèmes acide tricarballoylique/triméthylolpropane ou glycérol ou hexanetriol-1,2,6 sont polycondensés à 213°C. En raison d'une légère dégradation à cette température les systèmes acide tricarballoylique/hexanetriol-1,2,3 ou hexanetriol-2,3,4, sont prépolycondensés à 154°C pendant environ deux heures, puis la polycondensation est poursuivie à 182°C jusqu'à la gélification.

On constate pour ces systèmes que les courbes de transition critique sont fonction de la température (fig. 8).

Afin de confirmer cette influence de la température, les systèmes acide tricarballoylique-triméthylolpropane et acide tricarballoylique/hexanetriol-1,2,6 primitivement polycondensés à 213°C ont été étudiés à 154°C. Les résultats (fig. 9 et 10) montrent bien, notamment pour $r > 1$, l'influence de la température sur le point de gélification des systèmes 3-3 fonctionnels.

Pour un même système, lorsque la température de poly-

condensation diminue, le point de gélification augmente.

Dans le sous-domaine D_2 , là où les variations sont les plus sensibles, les courbes de transition critique, semblent, dans la représentation II, pivoter autour du point C ($r = 0,435$, $p_B = 0,435$) correspondant à un système fictif, qui gélifierait pour un degré d'avancement $p_A = p_B/r = 1$ (consommation des fonctions acide égale à 100%).

En conclusion, les courbes de transition critique, identiques pour tous les systèmes étudiés à une même température, se déplacent progressivement en fonction de la température.

Cette courbe varie également dans le sous-domaine D_1 , mais ici, du fait de l'existence de réactions secondaires dont nous reparlerons par la suite, il est difficile de mettre le phénomène en évidence pour tous les systèmes. Néanmoins dans le cas du système acide tricarballoylique/triméthylolpropane la polycondensation à 154°C conduit à un léger déplacement de la limite de gélification (fig. 10).

B/ - Etude détaillée.

Les résultats expérimentaux conduisent donc à distinguer deux sous-domaines D_1 et D_2 .

Dans le sous-domaine D_1 ($r > 0,8$ environ), chaque système présente une courbe de gélification propre, sauf les systèmes acide tricarballoylique/glycérol et acide tricarballoylique/hexanetriol-1,2,6 qui possèdent une courbe de gélification commune, aussi bien dans le sous-domaine D_1 que dans le sous-domaine D_2 (fig. 11).

Dans le sous-domaine D_2 ($r > 0,8$ environ) la courbe de gélification est commune à tous les systèmes quel que soit le trial-cool.

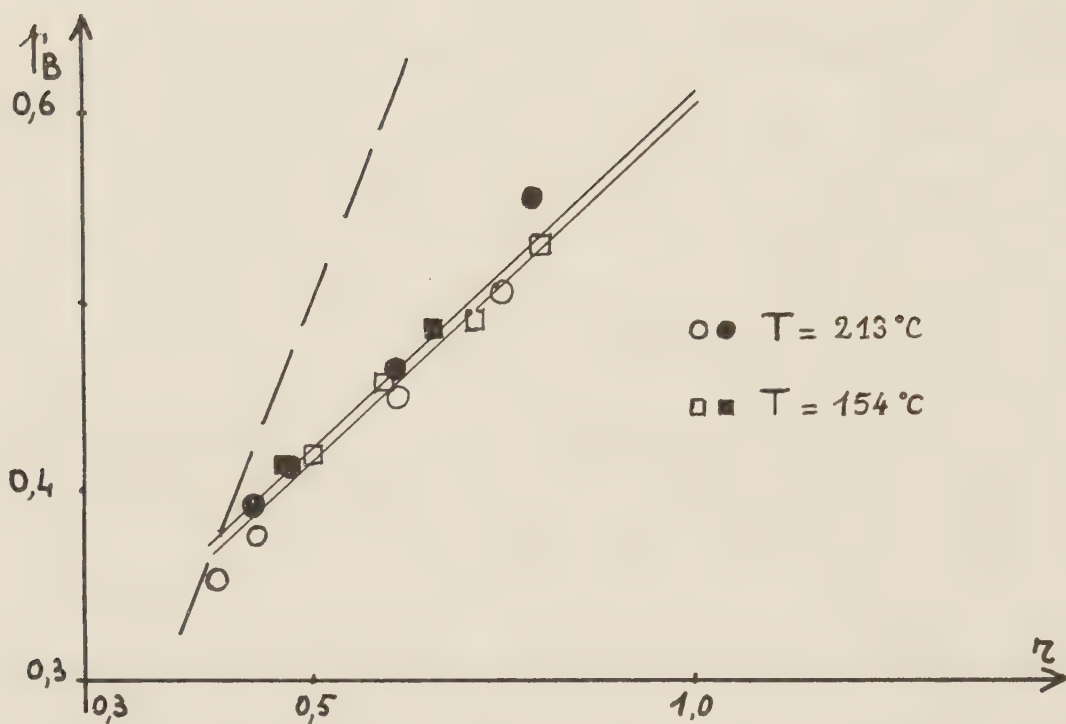


Fig. 9. Système acide tricarballique - triméthylolpropane $r < 1$.

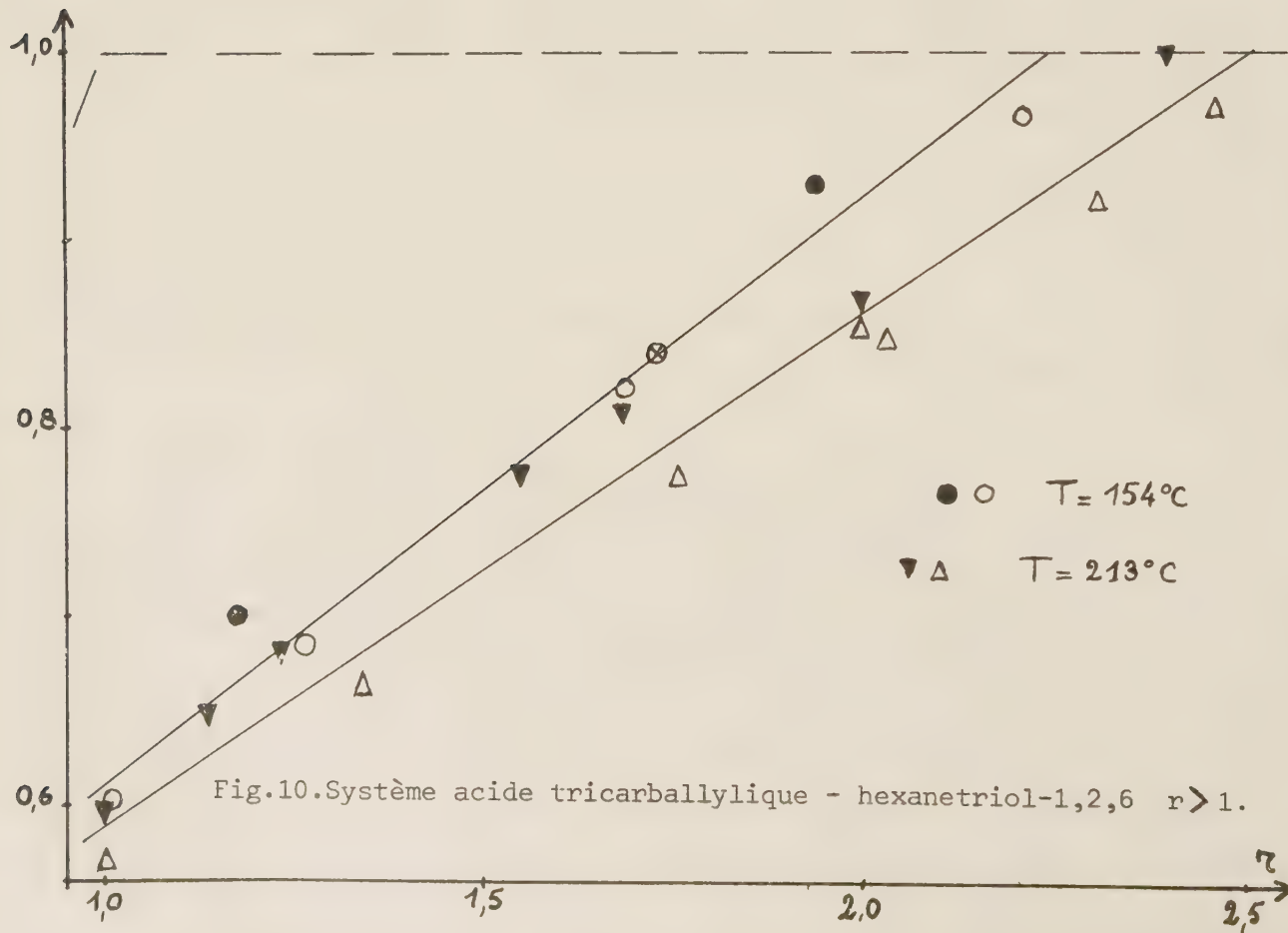
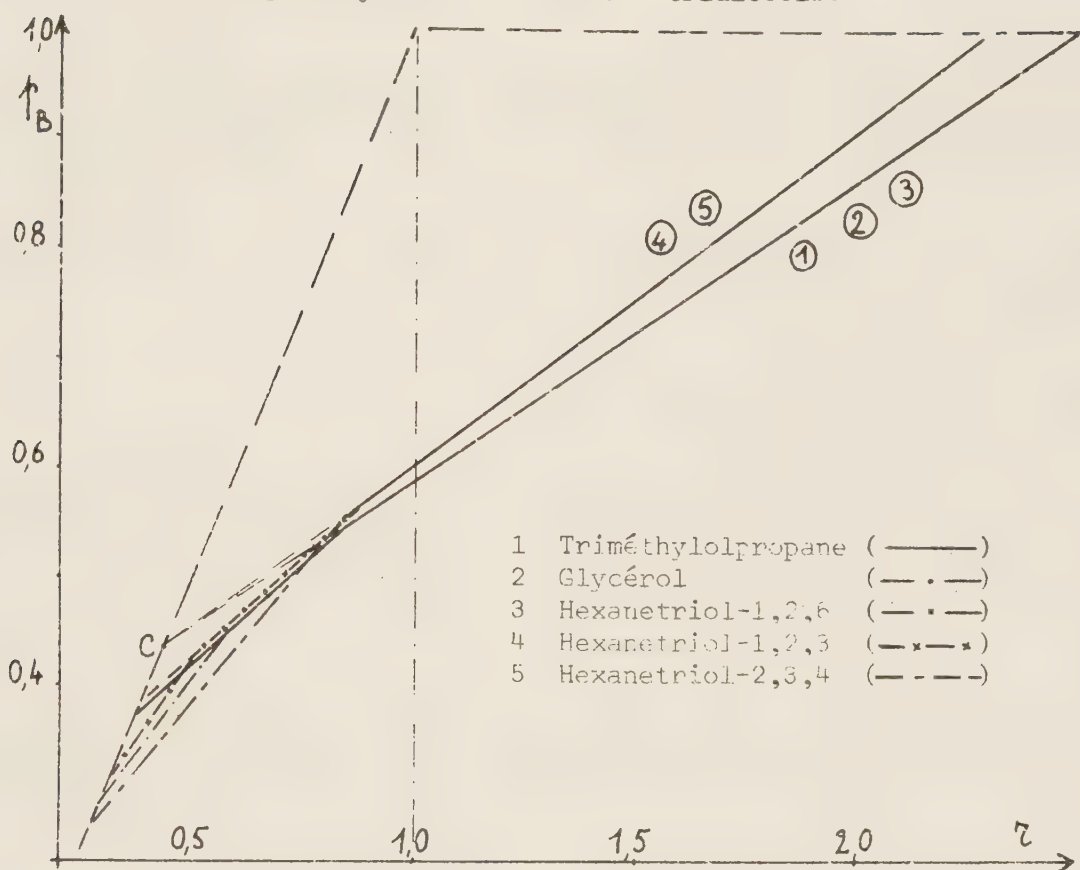


Fig. 10. Système acide tricarballique - hexanetriol-1,2,6 $r > 1$.

Fig.11. Systèmes triacide - trialcools.



Il semble donc que le comportement particulier à chaque système dans le sous-domaine D_1 soit en relation avec la proportion hydroxyle primaire/hydroxyle secondaire caractéristique de chaque triol.

D'une façon générale, la gélification des systèmes réels est atteinte pour un taux d'évolution plus faible que ne le prévoit la théorie. Ces systèmes se comportent donc comme s'ils possédaient une fonctionnalité moyenne, fictive, plus grande que la fonctionnalité moyenne nominale (réelle).

Si l'on se souvient que la fonctionnalité moyenne

est :

$$\bar{f} = \frac{\sum f m_f}{\sum m_f} = f_A f_B \frac{r+1}{f_A + r f_B}$$

Il est possible de relier, dans chacun des sous-domaines D_1 et D_2 , cette fonctionnalité moyenne aux valeurs expérimentales.

Théoriquement $f_A = f_B = \bar{F} = 3$, ce qui correspond à la droite pq des figures 3 à 7, $p_B = \frac{r}{3} + \frac{1}{3}$.

Sous-domaine D_2 (représentation II)

L'étude commence par ce sous-domaine, plus simple à interpréter que le sous-domaine D_1 . Les courbes de gélification dans le sous-domaine D_2 sont caractérisées par les droites qui convergent au point C.

Pour les systèmes acide tricarballoylique/triméthylolpropane, ou glycérol, ou hexanetriol-1,2,6, à 213°C, la courbe de gélification est la droite d'équation :

$$p_B = \frac{r}{3,65} + \frac{1}{3,18}$$

Pour les systèmes acide tricarballoylique/hexanetriol-1,2,3, ou hexanetriol-2,3,4, prépolycondensés à 154°C, puis polycondensés à 182°C, la courbe de gélification est la droite d'équation :

$$p_B = \frac{r}{3,30} + \frac{1}{3,30}$$

Pour les systèmes acide tricarballoylique/triméthylolpropane, ou hexanetriol-1,2,6, à 154°C, la courbe de gélification correspond à la droite :

$$p_B = \frac{r}{3,21} + \frac{1}{3,33}$$

Lorsque la température augmente la fonctionnalité fictive de l'alcool diminue (de 3,33 à 3,18) et la fonctionnalité fictive de l'acide augmente (de 3,21 à 3,65).

Sous-domaine D_1 (représentation II)

A 213°C, pour le système acide tricarballoylique/triméthylolpropane, la courbe de gélification est la droite :

$$p_B = \frac{r}{2,70} + \frac{1}{4,30}$$

A cette température les systèmes acide tricarballoylique/glycérol ou hexanetriol-1,2,6 ont un comportement différent du premier système, la courbe de gélification est la droite :

$$p_B = \frac{r}{1,84} + \frac{1}{7,60}$$

A 182°C (avec prépolycodensation à 154°C), le système acide tricarballoylique/hexanetriol-1,2,3 a comme courbe de gélification la droite

$$p_B = \frac{r}{1,79} + \frac{1}{7,10}$$

et le système acide tricarballoylique/hexanetriol-2,3,4, la droite d'équation

$$p_B = \frac{r}{1,96} + \frac{1}{7,57}$$

A 154°C, le système acide tricarballoylique/triméthylolpropane à pour courbe de gélification la droite :

$$p_B = \frac{r}{2,70} + \frac{1}{4,16}$$

C/ - Discussion des résultats.

a/ - En ce qui concerne le sous-domaine D_2 , une constatation importante peut être faite : à une même température, la valeur du point de gel est indépendante du trialcool. En particulier, pour le rapport stoechiométrique ($r = 1$), le point de gel a les valeurs suivantes :

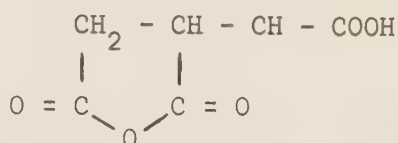
T°C	$P_A = P_B$
213°	0,590 $\pm$ 0,005
154° et 182°	0,605 $\pm$ 0,005
154°	0,610 $\pm$ 0,005

Une explication des écarts qui apparaissent entre les résultats expérimentaux et la théorie ne peut donc pas s'appuyer sur la présence en quantité variable des hydroxyles primaires et secondaires, non plus que sur la longueur des chaînes, et leur mobilité, dans les limites de l'étude (glycérol ou hexanetriol-1,2,6, par exemple).

Nous avons vu quelles sont les valeurs prises par les fonctionnalités fictives f_A et f_B du triacide et du trialcool. Ces valeurs sont toujours supérieures à 3, fonctionnalité nodale réelle. Ces fonctionnalités fictives indiquent l'existence, dans le cadre de la théorie de C.M. BRUNEAU (55), d'un mécanisme particulier du processus réel de polycondensation, mettant en cause une répartition équiprobable de liaisons chimiques, non plus entre toutes les unités trifonctionnelles du sous-ensemble statistique gélifiable, mais entre les unités trifonctionnelles d'un certain sous-ensemble composé préférentiellement d'une proportion moindre d'alcool et d'acide, dans le sous-domaine envisagé.

Les variations enregistrées en fonction de la température semble devoir être mises à l'actif de l'acide tricarballoylique. En

effet nous avons déjà noté que cette variation du point de gélification est d'autant plus grande que l'acide se trouve en plus grande quantité. Or une réaction secondaire d'anhydridisation est parfaitement possible. Mais il est impossible de distinguer l'anhydridisation de l'acide tricarballoylique qui peut se faire en 1-2 (73) :



d'une anhydridisation se produisant entre deux extrémités acide d'une même macromolécule, ou entre deux macromolécules.

Or, l'analyse infrarouge du polyester révèle la formation d'anhydride lorsque l'acide tricarballoylique est en excès, par l'apparition du doublet caractéristique du groupe C = O anhydride à 1785 cm^{-1} et 1855 cm^{-1} , dont l'intensité augmente avec la température. Ainsi pour le système acide tricarballoylique/triméthylolpropane il ne se fait pas d'anhydride de façon appréciable à 154°C , alors qu'il s'en forme à 213°C .

Dans ces conditions il n'est pas exclu que la formation d'anhydride abaisse le point de gélification en participant à la constitution de grands cycles.

b/ - Dans le sous-domaine D_1 , nous allons procéder en deux étapes, en comparant certains systèmes à 213°C et les autres à 154° et 182°C .

1°/ - A 213°C , nous constatons une différence de comportement entre les trois systèmes acide tricarballoylique/triméthylolpropane ou glycérol ou hexanetriol-1,2,3, et de plus qu'il existe une rupture de pente entre les deux sous-domaines, non prévue par la théorie, sur le système de référence acide tricarballoylique/triméthylolpropane.

Les fonctionnalités fictives ont les valeurs $f_A = 2,70$ et 1,84 et $f_B = 4,30$ et 7,60 (p. 35).

Or la fonctionnalité nodale (réelle) pour les alcools, comme pour l'acide est 3. Des valeurs comme 1,84 et 7,60 par exemple pour le système acide tricarballoylique/glycérol, pose un problème. Elles sont beaucoup trop différentes de la valeur réelle. Aussi l'existence de réactions secondaires est-elle envisagée à nouveau.

Par réaction secondaire il faut entendre décarboxylation, déshydratation, formation d'anhydride et éthérification.

La formation d'anhydride a déjà été envisagée. Cette réaction n'a lieu de façon notable qu'avec un excès d'acide.

La décarboxylation est inexistante dans ce type de polycondensation aux températures généralement utilisées (72).

La déshydratation est aussi pratiquement nulle (72).

L'éthérification est une réaction possible. Elle est d'ailleurs très souvent invoquée pour expliquer des écarts entre la théorie et l'expérience. Néanmoins les avis sont très partagés. Pour certains auteurs, cette réaction est inexistante (61) (72) (74), pour d'autres, elle est très importante (46).

En ce qui nous concerne, la question de l'éthérification des groupements alcool a été pratiquement résolue par le dosage de ces groupements. La différence qui apparaît entre le degré d'avancement déterminé par le dosage des groupements acide libres et celui déterminé par le dosage des groupements alcool par acétylation (voir Annexe 2, p. 111) correspond généralement à une diminution du nombre des groupes alcool libres. Nous attribuons cette diminution à la formation de liaisons éther.

Dans le cas du système acide tricarballoylique/triméthylolpropane, il n'y a pas formation de liaisons éther, ou dans une proportion inférieure à 3%.

Résultats des dosages pour trois rapports r différents :

r	0,37	0,425	1,29
P_A	0,95	0,92	0,515
$P_B = rP_A$	0,35	0,390	0,665
P_B (dosage alcool)	0,36	0,385	0,660
δ	0,01	-0,005	-0,005

Système acide tricarballoylique triméthylolpropane

Le dosage n'a pas été possible sur le système acide tricarballoylique/glycérol. Le polyester dont nous disposons n'est pas soluble dans le milieu solvant utilisé pour le dosage. Mais ce système a un comportement identique au système acide tricarballoylique/hexanetriol-1,2,6, pour lequel les dosages sont possibles. Nous constatons alors que la différence de comportement entre ces deux derniers systèmes peut être attribuée uniquement à la formation de liaisons éther.

Résultats des dosages pour deux rapports r différents :

r	0,315	0,804
p_A	0,96	0,645
$p_B = r p_A$	0,30	0,52
p_B (dosage alcool-	0,36	0,51
δ	0,06	-0,01

Système acide tricarballoylique hexanetriol-1,2,6

Ces trois systèmes ont donc finalement le même comportement dans le sous-domaine D_1 , en faisant abstraction des liaisons éther.

Pour $0,59 < r < 0,85$, les trois systèmes présentent la même courbe de gélification et il n'y a pas formation de liaisons éther.

Pour $r < 0,59$, les systèmes acide tricarballoylique/glycérol, ou hexanetriol-1,2,6, gélifient plus tôt que le système acide tricarballoylique/triméthylolpropane, c'est à dire pour un degré d'avancement moins élevé en fonction ester formée.

La proportion de liaisons éther par rapport aux liaisons ester varie entre 0 et 20%. Cette proportion est nulle pour $r \sim 0,59$, et elle augmente avec l'excès d'alcool jusqu'à la valeur de 20% pour la limite $r_1 = 0,29$.

Une indication supplémentaire, confirmant l'hypothèse d'une

éthérification des groupes alcool, est donnée par les temps de gel *
Ceux-ci présentent un ordre logique pour $r > 0,5 - 0,6$ (fig. 12). Le système acide tricarballoylique/triméthylolpropane gélifie plus tôt que les deux autres systèmes qui sont constitués par des trialcools porteurs de groupements hydroxyle secondaires. Il est bien connu que la vitesse d'estérification des alcools secondaires est plus faible que celle des alcools primaires. Il est donc logique que cette différence de vitesse d'estérification se traduise au niveau des temps de gel. Or cet ordre s'inverse quand $r < 0,5 - 0,6$, ce qui correspond à la formation des liaisons éther avec le glycérol et avec l'hexanetriol-1,2,6, alors qu'il ne s'en fait pas avec le triméthylolpropane.

Ordre des vitesses de gélification :

$r > 0,5 - 0,6$ triméthylolpropane > hexanetriol-1,2,6 > glycérol
 $r < 0,5 - 0,6$ glycérol > hexanetriol-1,2,6 > triméthylolpropane.

* - Ce temps est un temps corrigé : c'est le temps réel observé, divisé par le degré d'avancement de l'essai $p_A(r)$. En effet il est nécessaire de comparer des choses comparables, or étant données les variations du degré d'avancement d'un essai à un autre et d'un système à un autre, il faut considérer un temps qui corresponde au même nombre de fonctions acide consommées, ou encore au même nombre de liaisons ester formées.

Exemple : Pour un système $r = 1$ et $p_A = 0,75$; le temps observé est de 1,95 mn, le temps corrigé sera égal à : $\frac{1,95}{0,75} = 2,6$ mn.

Pour $r = 1,2$ et $p_A = 0,69$, le temps observé est de 18 mn, le temps corrigé sera :

$$t_{gel} = \frac{18}{0,69} = 26,1 \text{ mn.}$$

Ainsi le deuxième essai ($r = 1,2$) parvient à la gélification plus rapidement que le premier, mais il aurait, en fait, mis plus longtemps si, pour gélifier, il avait dû atteindre le même degré d'avancement. Le temps de gel minimum correspond alors pratiquement toujours au système stoechiométrique.

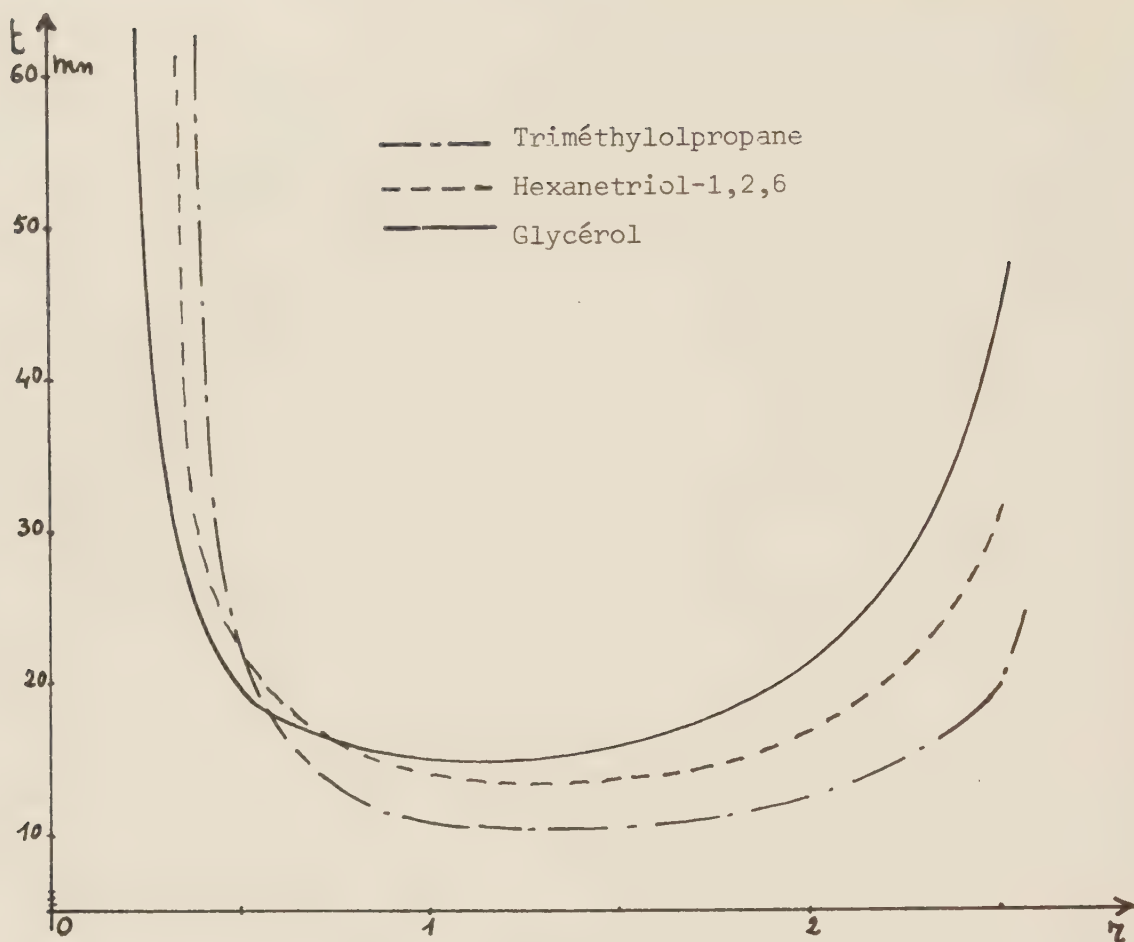


Fig.12. Temps de gélification.

2°/ - Les systèmes acide tricarballoylique/ hexanetriol-1,2,3 ou hexanetriol-2,3,4 sont polycondensés à 154°C et 182°C. La recherche des liaisons éther s'est faite comme sur les systèmes précédents.

r	0,316	0,364	0,533	0,620	0,808	1,01
P_A	0,965	0,955	0,820	0,770	0,670	0,570
$P_B = rP_A$	0,305	0,350	0,437	0,477	0,542	0,627
P_B (dosage alcool)	0,345	0,385	0,445	0,475	0,550	0,615
δ	0,04	0,035	0,018	-0,002	0,008	-0,012

Système acide tricarballoylique/hexanetriol-1,2,3

Compte tenu de la précision des dosages, la formation d'éther ne commence que pour $r = 0,533$. Quand $r > 0,55$ il n'y a pratiquement plus de formation de liaison éther.

r	0,302	0,355	0,710	1,04	1,50
p_A	0,935	0,888	0,700	0,590	0,500
$p_B = r p_A$	0,282	0,315	0,497	0,614	0,750
p_B (dosage alcool)	0,345	0,360	0,515	0,615	0,755
δ	0,063	0,045	0,018	0,001	0,005

Système acide tricarballoylique/hexanetriol-2,3,4.

Pour ce système la formation de liaisons éther est très importante, quand l'alcool est en excès. La courbe de gélification correspond à un degré d'avancement plus faible que pour le système acide tricarballoylique/hexanetriol-1,2,3.

Là aussi, des considérations sur les temps de gélification confirment une différence de comportement due à l'éthérisation. L'ordre des vitesses de gélification est le suivant :

sous-domaine D_2 : hexanetriol-1,2,3 > hexanetriol-2,3,4
 sous-domaine D_1 : hexanetriol-2,3,4 > hexanetriol-1,2,3

Il est logique que l'hexanetriol-2,3,4, s'estérifie moins vite que l'hexanetriol-1,2,3, qui possède un groupement alcool primaire. Mais à partir du moment où intervient la réaction d'éthérisation, l'hexanetriol-2,3,4, réagit relativement plus vite que l'hexanetriol-1,2,3. En

effet l'éthérification des groupes alcool secondaires est plus facile que celles des groupes alcool primaire (75) (76).

Si donc nous tenons compte de la réaction d'éthérification, nous constatons que ces deux alcools se comportent également comme le triméthylolpropane, quant au phénomène de gélification. Les valeurs de p_B , déterminées par dosage des groupes alcool, correspondent, dans le sous-domaine D_1 , à celles que pourraient donner le système acide tricarbal-lylique/triméthylolpropane, polycondensé dans les mêmes conditions que les deux systèmes acide tricarbal-lylique/hexanetriol-1,2,3 ou hexanetriol-2,3,4, compte tenu de la faible variation enregistrée sur la limite de gélifica-tion du système acide tricarbal-lylique/triméthylolpropane entre 213°C et 154°C.

Il est possible de considérer que le système acide tricar-ballylique/hexanetriol-1,2,3 se comporte comme le système acide tricar-ballylique/triméthylolpropane pour $r > 0,55$. Pour $r < 0,55$ il gélifie pour un degré d'avancement inférieur à cause des liaisons éther.

Le système acide tricarbal-lylique/hexanetriol-2,3,4 se comporte comme le système acide tricarbal-lylique/ triméthylolpropane uniquement dans le sous-domaine D_2 . Dans le sous domaine D_1 , les écarts sont immédiatement imputables aux liaisons éther.

Nous avons vu, à propos du sous-domaine D_2 , ce que signifie l'existence de fonctionnalité fictive f_A et/ou f_B supérieure à la valeur nodale réelle. De même, la valeur $f_A = 2,70 < 3$, dans le sous-domaine D_1 , traduit l'existence, dans le cadre de la théorie, d'un mécanisme particulier du processus réel de polycondensation. Le sous-ensemble sta-tistique gélifiable est composé d'une proportion supérieure à la quantité théorique ($\times 1,11$) d'unités trifonctionnelles acide.

De plus, cette fonctionnalité f_A reste fixe quand la tem-pérature varie. Nous y voyons la confirmation de l'influence de l'acide tricarbal-lylique dans le sous-domaine D_2 par l'intermédiaire des réactions

d'anhydridisation. Celles-ci ne se font pas lorsque l'alcool est en excès.

c/ - Conclusion sur les systèmes hétérogames 3-3 fonctionnels

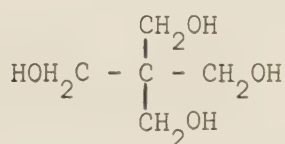
Il apparaît à la suite de cette étude que les cinq trialcools polycondensés sur l'acide tricarballoylique ont la même courbe de gélification. Certes, il faut tenir compte du fait que certains sont plus sujets que d'autres à l'éthérification, ce qui modifie la courbe de gélification réelle, mais cette variation ne peut pas être imputée à un comportement propre à chaque alcool au cours de la polyesterification. La présence d'alcool secondaire, en quantité variable, à la place de groupements alcool primaires, n'a donc pas d'influence sur la courbe de gélification. C'est une constatation importante, car elle remet en cause la validité de nombreux calculs théoriques dont nous avons fait état en commençant.

Pour les systèmes trialcool/acide tricarballoylique, les fonctionnalités fictives f_A et f_B prennent les valeurs suivantes :

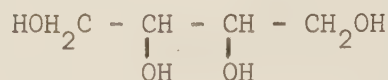
Sous domaine D_1	f_A	f_B	Sous-domaine D_2	f_A	f_B
$T = 213^\circ\text{C}$	3,65	3,18	$T = 213^\circ\text{C}$	2,70	4,30
$T = 154-182^\circ\text{C}$	3,30	3,30			
$T = 154^\circ\text{C}$	3,21	3,33	$T = 154^\circ\text{C}$	2,70	4,16

II SYSTEMES HETEROGAMES 4-3 FONCTIONNELS.

L'acide tricarballoylique ($f_A = 3$) est polycondensé à 182°C sur le pentaérythritol et sur l'érythritol ($f_B = 4$).



pentaérythritol



érythritol

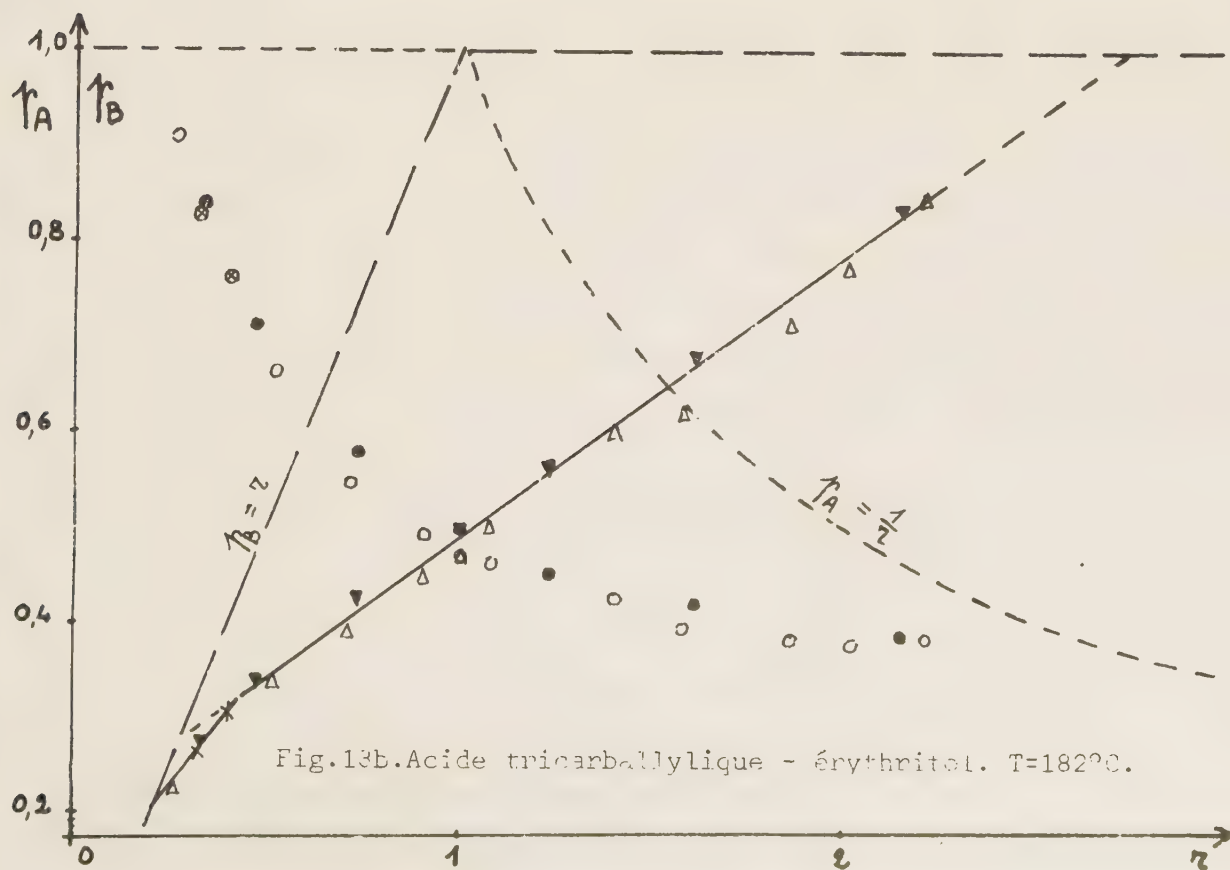
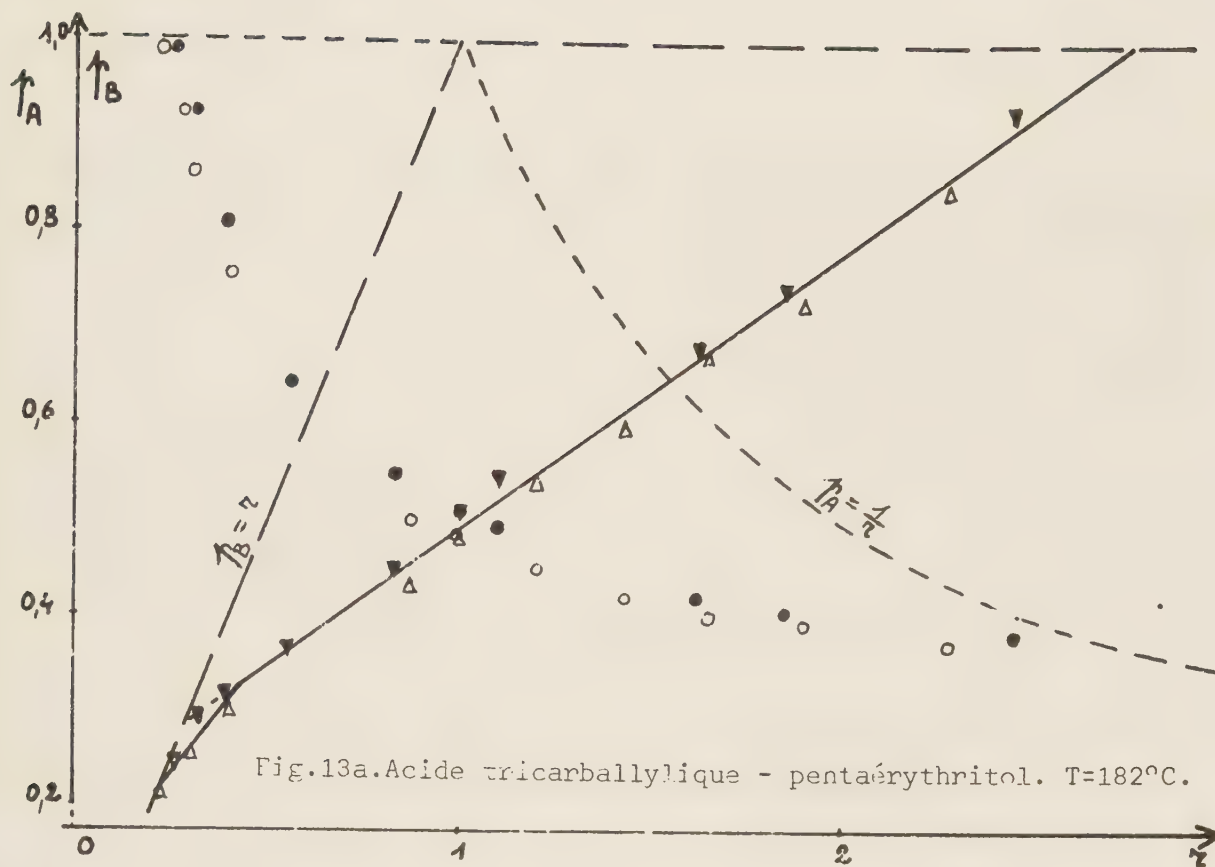
Afin de voir l'effet des hydroxyles secondaires et de la structure du monomère sur les propriétés des résines "alkydes" le remplacement du pentaérythritol par l'érythritol a déjà été essayé par R.A. BRETT (74). Malheureusement la décomposition sensible de l'érythritol, à 280°C, pendant la préparation de ses polyesters ne lui permet pas de faire une étude comparée des propriétés.

Au cours de nos expériences, la dégradation de l'érythritol est apparue comme négligeable à 182°C. Malgré une décomposition plus importante à 219°C, quelques essais ont été poursuivis, à cette température pour $r > 1,6$, car le polycondensat, non gélifié, est pratiquement solide à la température de 182°C.

Les domaines de gélification sont représentés fig. 13 a et 13 b .

L'équation théorique de transition critique est :

$$p_A = \frac{1}{4r} + \frac{1}{3} \quad \text{et} \quad p_B = \frac{r}{3} + \frac{1}{4}$$



Comme pour les systèmes 3-3 fonctionnels trois représentations graphiques sont possibles. Nous utiliserons surtout la représentation II, $p_B = f(r)$ qui donne théoriquement une droite.

Domaine expérimental $T = 182^\circ\text{C}$

	$p_{A\text{gel}}$	Domaine de gel $r_1 \quad r \quad r_2$	t_{gel} corrigé $r = 1$
Acide tricarballoylique-pentaérythritol	0,49	0,23-2,75	20 mn
Acide tricarballoylique-érythritol	0,49	0,22-2,74	28 mn

Le domaine de gélification se décompose en deux sous-domaines D_1 et D_2 , comme dans le cas des systèmes 3-3 fonctionnels. Mais il faut remarquer l'identité presque complète de comportement quant au phénomène de gélification des deux systèmes. Or le pentaérythritol possède quatre fonctions hydroxyle primaires, l'érythritol deux fonctions primaires et deux fonctions secondaires. L'influence de ces deux fonctions alcool secondaires se manifeste d'ailleurs sur la cinétique. L'estérification de l'érythritol est moins rapide que celle du pentaérythritol. Mais, par contre, l'influence est nulle sur le point de gélification.

Ce n'est donc pas la prise en compte d'une différence de réactivité qui peut expliquer les écarts enregistrés avec une théorie quelconque.

Sous-domaine D_2 (représentation II)

Dans ce sous-domaine la limite de gélification est représentée, à 182°C par la droite d'équation :

$$p_B = \frac{r}{3,42} + \frac{1}{5,10}$$

avec $f_A = 3,42 (\pm 0,02)$ et $f_B = 5,10 (\pm 0,02)$.

La fonctionnalité fictive f_A de l'acide tricarballoylique correspond bien aux valeurs déjà enregistrées pour cet acide dans les systèmes 3-3 fonctionnels, en fonction de la température (fig. 14).

Sous-domaine D₁ (représentation II).

La courbe de gélification est ici très légèrement différente suivant le tétraalcool :

système acide tricarballoylique-pentaérythritol
$$p_B = \frac{r}{2,0} + \frac{1}{8,7}$$

système acide tricarballoylique-érythritol
$$p_B = \frac{r}{1,98} + \frac{1}{9,2}$$

f_A et f_B sont donnés à $\pm 0,03$.

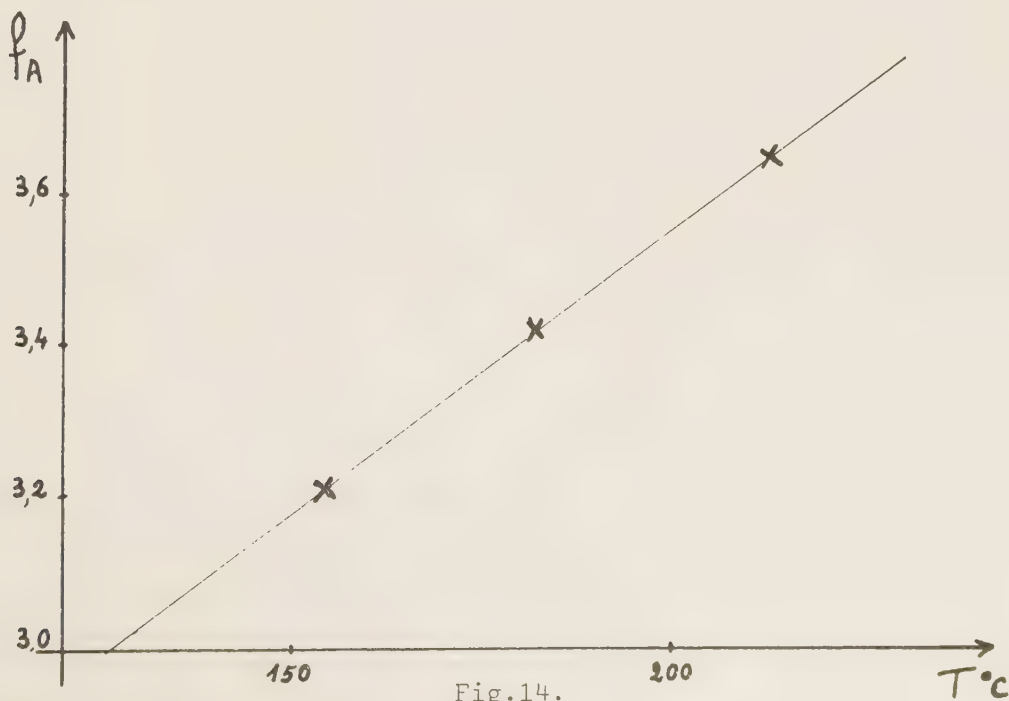


Fig. 14.

Ces systèmes présentent donc une grande analogie avec les systèmes 3-3 fonctionnels. Dans le sous-domaine D_2 les fonctionnalités fictives sont supérieures aux valeurs nodales réelles. Les systèmes ont donc un degré d'avancement à la gélification inférieur à celui prévu par la théorie de C.M. BRUNEAU. Les fonctionnalités fictives prennent dans le sous-domaine D_1 des valeurs très différentes des valeurs réelles.

L'éventualité d'une réaction secondaire d'éthérification est envisagée. Malheureusement la détermination des fonctions éther par l'intermédiaire du dosage des fonctions alcool n'a pas été possible. La recherche des liaisons éther par analyse infrarouge s'est aussi soldée par un échec. En effet, la bande caractéristique de la liaison éther se trouve dans le même domaine que les bandes caractéristiques des groupes alcool, qui existent en excès dans notre polyester, et de la liaison C - O ester. Pourtant l'éthérification du pentaérythritol en dipentaérythritol est souvent proposée pour expliquer la différence de comportement constatée entre divers polyesters. Ainsi R. BROWN et coll. (46) expliquent les différences observées entre des polyesters préparés à partir de pentaérythritol et d'anhydride phtalique, ou d'acide isophtalique. Mais la démonstration proposée n'est pas du tout convaincante. D'après leurs expériences il ne se fait pas d'éther en présence d'anhydride phtalique et il s'en ferait 38% en présence d'acide isophtalique. La mise en évidence d'éther, par infrarouge est faite sur l'alcool en excès, récupéré après une expérience. Or cette analyse leur donne tout au plus 5% d'éther. Nous sommes loin des 38% annoncés. De plus nous verrons que l'anhydride phtalique se comporte de façon particulière et qu'il ne peut, de ce fait, être choisi comme référence pour l'étude d'autres systèmes.

Si l'écart existant entre la courbe de gélification, dans le sous-domaine D_1 , et le prolongement de la courbe caractéristique du sous-domaine D_2 est attribué à des liaisons éther, ceci correspond à une proportion de groupes alcool éthérifiés comprise entre 0 et 3,5%. Par rapport aux liaisons ester la proportion varie entre 0 et 16%.

La courbe de gélification dans le sous-domaine D_2 , pour laquelle f_A et f_B sont supérieures aux valeurs nodales réelles correspond à un processus différent du processus le plus probable. Le sous-ensemble gélifiable du système réel est composé d'une proportion moindre de molécules d'alcool (0,784) et d'acide (0,878), par rapport au sous-ensemble statistique gélifiable le plus probable.

L'étude comparative a été faite à une même température. L'acide tricarballoylique devrait très certainement exercer une action sur la courbe de gélification de ces systèmes quand la température varie. Il serait souhaitable que le système acide tricarballoylique/pentaérythritol soit polycondensé à des températures différentes pour confirmer ou infirmer les effets observés dans les systèmes 3-3 fonctionnels.

III SYSTEME PSEUDO-HETEROGAME 3-3 FONCTIONNEL.

Ce système est composé de l'acide tricarballoylique ($f_A = 3$), le triméthylolpropane ($f_B = 3$), et l'acide hydroxy-11 undécanoïque.

Nous posons :

$$x = \frac{\text{nb. de moles polyacide}}{\text{nb. de moles acide-alcool}} \quad \text{et} \quad y = \frac{\text{nb. de moles polyalcool}}{\text{nb. de moles acide-alcool}}$$

y est choisi constant, et égal à 1.

x est variable.

r peut être calculé en fonction de x, soit

$$r = \frac{1 + 3x}{1 + 3y} = \frac{1 + 3x}{4}$$

La fonctionnalité moyenne $\bar{F} = \frac{f_A x + f_B}{x + 1}$

et $\alpha = \frac{3x}{3x + 1} \quad \beta = \frac{3}{4}$

Nous pouvons alors calculer la courbe de gélification pour ce système d'après la formule donnée (p. 19).

$$\begin{aligned} r > 1 \quad p_A^2 \left[\frac{f_A(4r-1) + 3f_B}{2(2r+1)} - 2 \right] - \frac{2(r+1)}{r} \left[\frac{f_A(4r-1) + 3f_B}{2(2r+1)} - 2 + \frac{4(2r+1)}{3(r+1)} \right] p_A \\ + \frac{4(2r+1)(r+1)}{3r^2} = 0 \end{aligned}$$

Quand $r < 1$ la relation s'obtient en faisant les changements indiqués p. 19.

Le domaine de gélification (fig. 14 bis) a les caractéristiques suivantes :

$T = 213^{\circ}\text{C}$	p_A gel	domaine de gel	t_{gel} corrigé
	$r = 1$	$r_1 \leq r \leq r_2$	$r = 1$
	0,67	0,53 - 2,05	16 mn

Les valeurs de f_A et f_B qui permettent de faire coïncider la limite théorique avec les résultats expérimentaux sont :

$r > 1$	f_A	f_B
	3,60	2,80
$r < 1$	2,62	3,78

Les fonctionnalités fictives f_A de l'acide sont très voisines des valeurs déjà obtenues, à 213°C , pour les systèmes 3-3 fonctionnels. ces valeurs étaient respectivement 3,65 et 2,70. Par contre, les fonctionnalités fictives f_B de l'alcool sont assez différentes de celles calculées pour les systèmes 3-3 fonctionnels, 3,18 et 4,30.

Nous rappelons que y est constant, c'est à dire qu'il y a toujours autant de moles de triméthylolpropane que de moles d'acide hydroxy-11 undécanoïque. L'influence prépondérante qui se manifeste sur la fonctionnalité fictive du polyalcool en découle peut-être.

Dans tous les cas les valeurs ici calculées sont inférieures aux valeurs du système 3-3 correspondant. Ce décalage est certainement dû à la présence de l'acide hydroxy-11 undécanoïque.

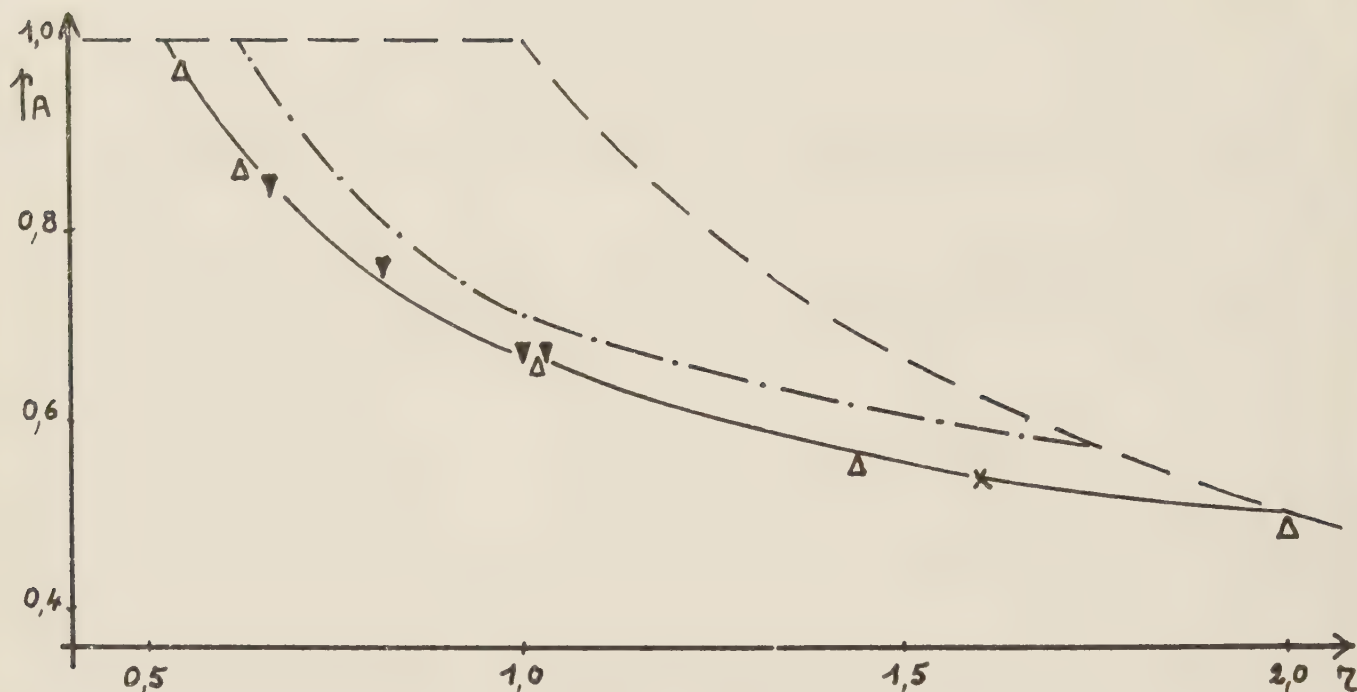


Fig.14bis.Système pseudo-hétérogène 3-2-3.

L'examen complet d'un tel système demanderait une étude des variations de f_A et f_B avec y , puis une étude similaire en prenant x constant, à différentes valeurs. Sans oublier non plus l'effet de la température qui ne devrait pas manquer de se manifester en raison de la présence de l'acide tricarballoylique.

En définitive l'étude d'un système pseudohétérogène est beaucoup plus complexe que celle d'un système hétérogène vrai et nécessite l'aide d'un ordinateur pour traiter rapidement les calculs théoriques. Expérimentalement, il serait nécessaire d'effectuer au moins 120 polycondensations et trois fois plus de dosages.

Conclusion de la 2ème partie.

L'étude de la gélification des systèmes 3-3 fonctionnels et 4-3 fonctionnels nous a permis de mettre en évidence trois faits importants :

- Premièrement l'indépendance de la courbe de gélification vis à vis des polyalcools.
- Deuxièmement l'existence de réactions secondaires susceptibles de modifier la courbe de gélification. L'étude du domaine complet de gélification facilite l'analyse et montre mieux l'importance réelle de ces réactions.
- Troisièmement le rôle possible de la température sur la valeur du point de gel. La formation de liaisons anhydride semble être la cause de ce phénomène.

Les systèmes dont l'étude suit vont mettre en lumière le rôle joué par l'acide sur le point de gélification. A cet effet nous allons polycondenser sur un même polyalcool différents polyacides.

3ème Partie

I SYSTEMES HETEROGAMES 3-2 FONCTIONNELS.

Les systèmes envisagés sont des systèmes trialcool-diacide. Cependant quelques essais ont été effectués avec un système triacide-dialcool.

Souvent étudiés en tant que modèle pour les résines "glyptals" et "alkydes", il est finalement étonnant de voir la faible exploitation possible des résultats. Les systèmes sont toujours les mêmes, et l'étude déborde rarement le cadre des proportions stoechiométriques. Résultats trouvés dans la littérature :

Systèmes	$p_{A\text{ gel}}$		
	$r = 0,67$	$r = 1$	$r=1,5$
Glycérol(I) + Acide succinique (22)		0,745	
I + Anhydridesuccinique (22)		0,750	
I + Acide adipique (23)		0,740	
I + Acide sébacique (23)		0,771	
I + Anhydride phtalique (20) ou Acide ortho-phtalique (21)		}0,772< <0,805	
I + Anhydride phtalique (35)	0,927< <0,945	0,765< <0,800	
Triméthyloléthane + dichlorure d'acide adipique (32)		0,723	
Triméthyloléthane + acide adipique (54)	0,86	0,72	0,58

L'étude entreprise porte sur la détermination du domaine complet de gélification, comme pour les systèmes déjà vus. En même temps nous étudions l'influence sur la gélification de groupements hydroxyle primaires ou secondaires, l'influence d'une différence de réactivité des groupements acide, l'influence de la longueur de chaîne du diacide.

A/ - Systèmes triméthylolpropane-diacides linéaires.

a/ - Le triméthylolpropane, ayant trois fonctions alcool primaire, est une fois de plus, d'alcool de référence.

Les diacides, polycondensés sur ce trialcool, comportent un nombre croissant de groupements méthylènes entre les deux fonctions acide :

Diacides pairs :

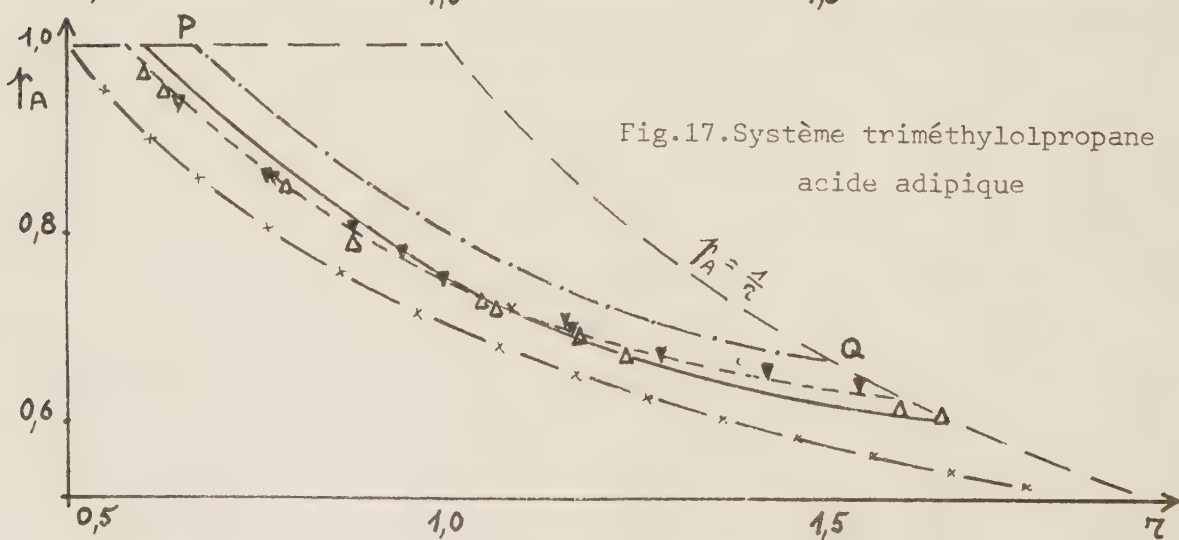
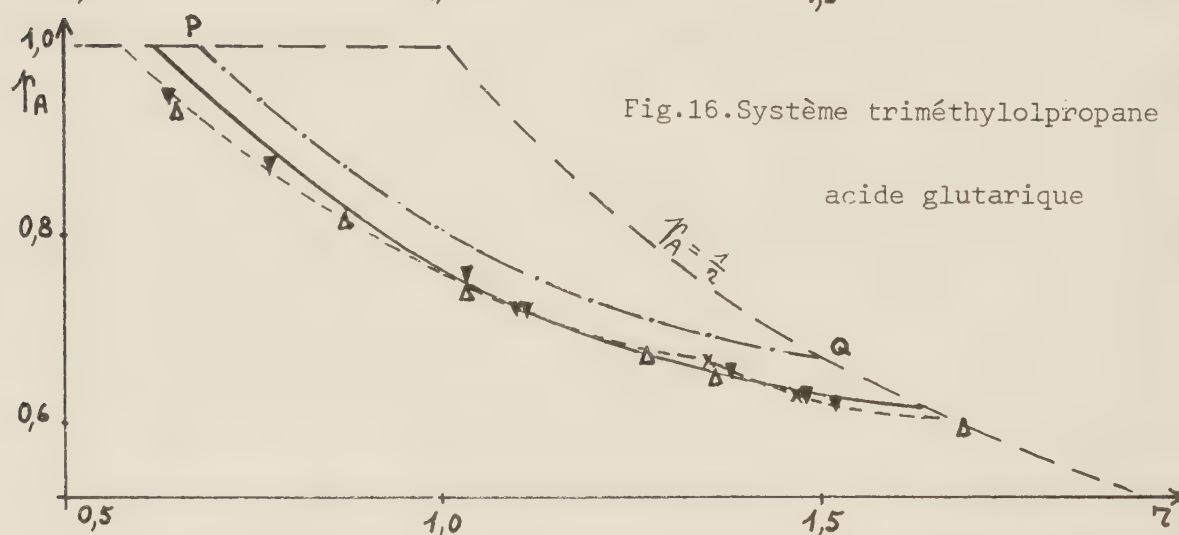
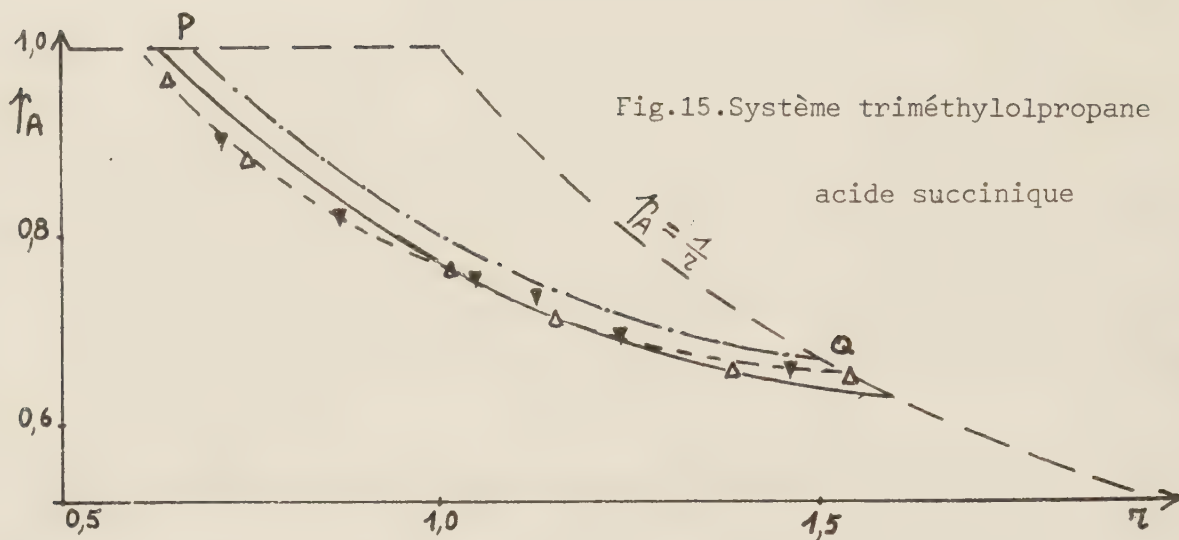
Acide succinique	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$
Acide adipique	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
Acide sébacique	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$
Acide tétradécanedioïque	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$

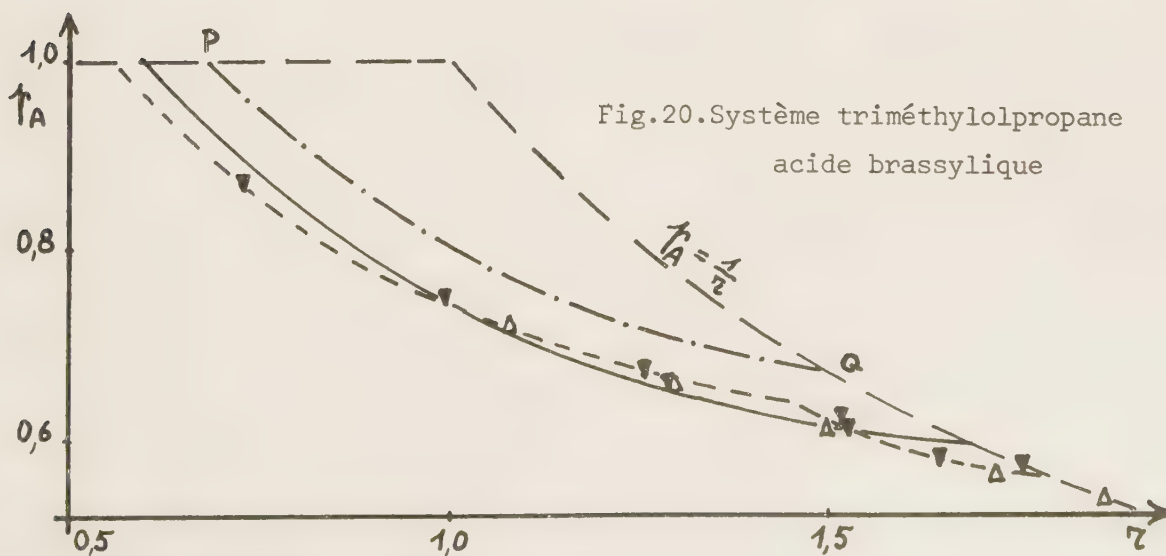
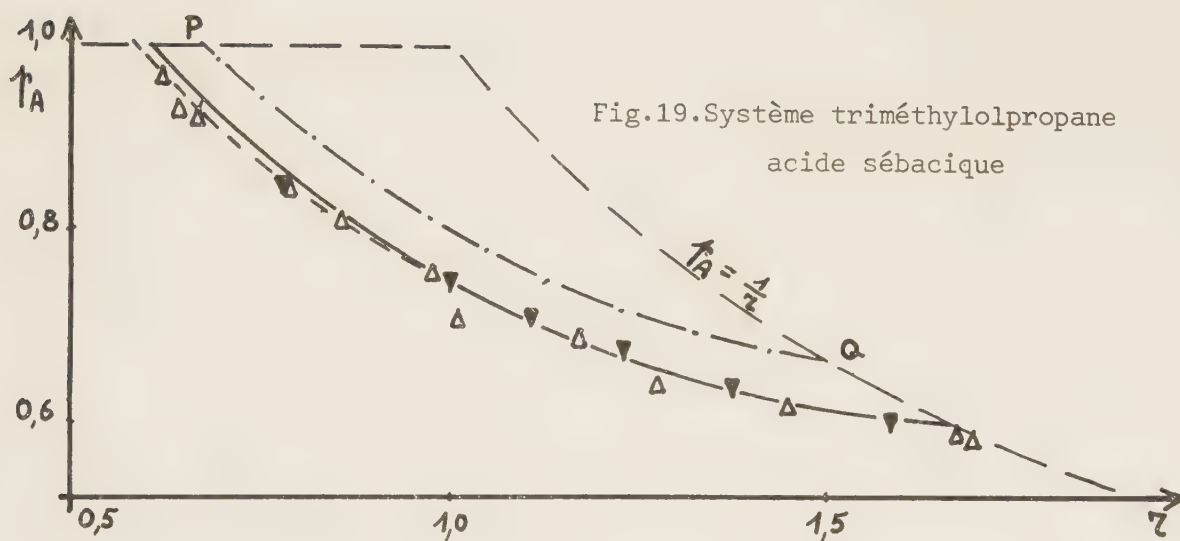
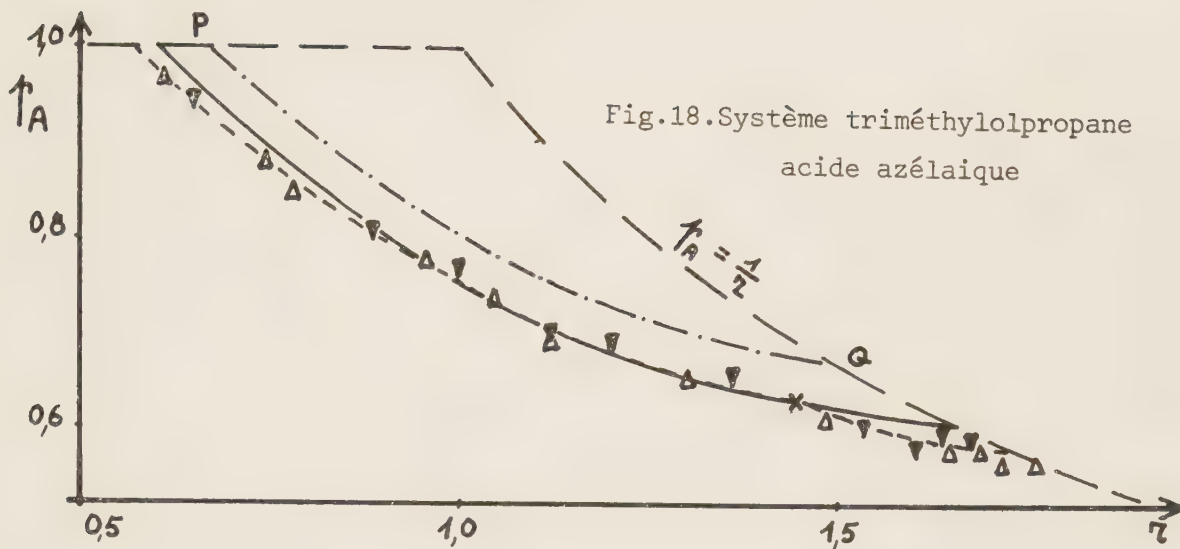
Diacides impairs :

Acide glutarique	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$
Acide azélaïque	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
Acide brassylique	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$

Les domaines de gélification sont représentés sur les figures 15 à 21.

Dans le tableau I sont indiqués différentes valeurs plus significatives pour chacun des systèmes : $p_{A \text{ gel}}$ pour $r = 1$;
 r_1 et r_2 , les deux valeurs extrêmes de r du domaine de gélification ;





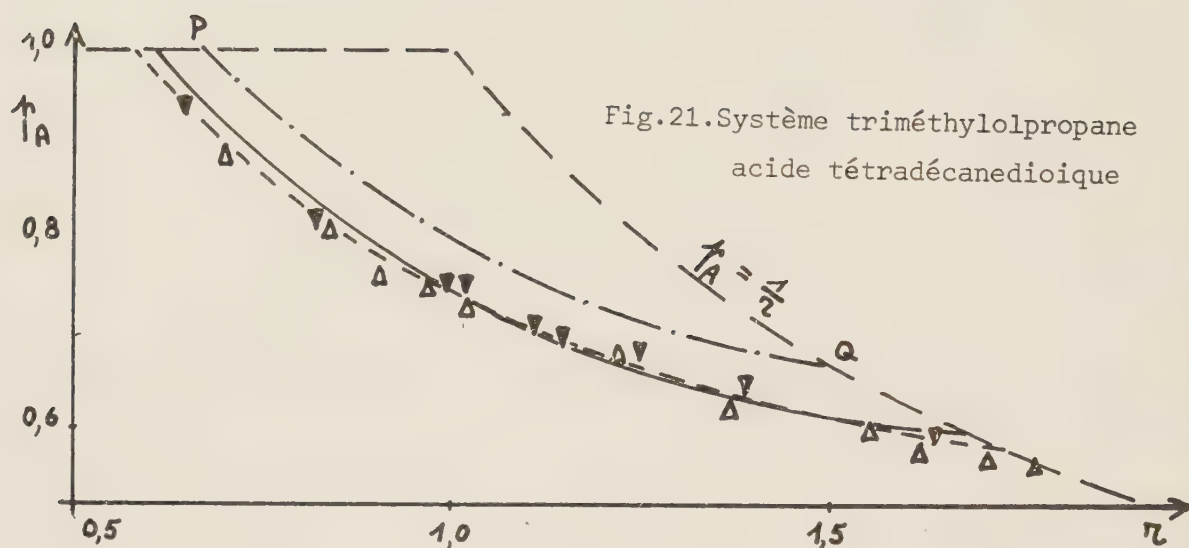


Fig.21.Système triméthylolpropane
acide tétradécanedioïque

- Courbe théorique(BRUNEAU).
- Courbe théorique corrigée.
- - - - - Courbe expérimentale.

t_{gel} corrigé pour $r = 1$.

Ces temps de gel (fig. 22) augmentent à peu près régulièrement avec la longueur de chaîne du diacide. Des études cinétiques faites par K.A. ANDRIANOV et coll. (71) sur la polycondensation d'estéro-acides sur des glycols donnent des résultats semblables. De même les travaux de R.H. KIENLE et F.E. PETKE (22) (23) sur le glycérol et différents diacides indiquent le même type de variation. Cette variation est liée, d'après I. VANCISO-SZMERCSANYI et coll. (68 à 70), à la fois, à la différence de concentration en groupements acide et à la susceptibilité à l'hydrolyse de la liaison ester formée, deux effets qui varient en sens inverse quand la chaîne augmente.

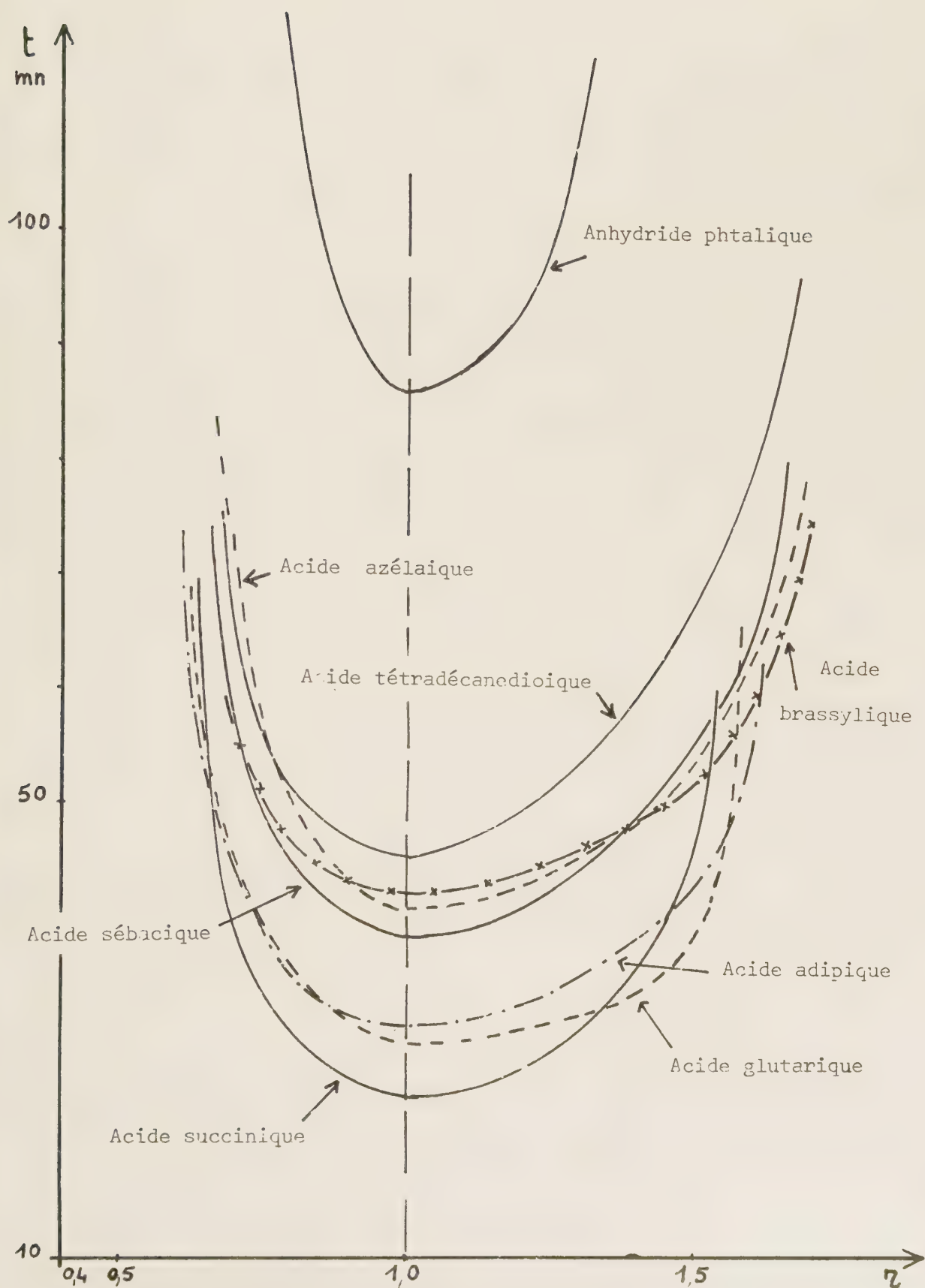


Fig.22.Temps de gel.Systèmes triméthylolpropane - diacides.

Systèmes	$p_{A \text{ gel}}$ $r = 1$	Domaine de gel	t_{gel} corrigé (mn) $r = 1$
Triméthylolpropane (I) + Acide succinique	0,770	0,60 - 1,54*	24
I + Acide glutarique	0,76	0,57 - 1,65	28,5
I + Acide adipique	0,75	0,58 - 1,60	30
I + Acide azélaïque	0,76	0,58 - 1,73	40
I + Acide sébacique	0,75	0,58 - 1,67	38
I + Acide brassylique	0,75	(0,56) - 1,80	(42)
I + Acide tétradécane- dioïque	0,75	0,58 - 1,73	45

Tableau I

* - Il y a formation d'anhydride succinique quand l'acide est en excès
voir p. 65

Les valeurs entre parenthèses sont douteuses
(nombre d'essais de polycondensation insuffisant).

Diacides pairs.

Le domaine de gélification des diacides pairs peut
être partagé en deux sous-domaines:

$$\begin{array}{ll} \text{sous-domaine } D_1 & , r_1 < r < r' \\ \text{sous-domaine } D_2 & , r' < r < r_2 \end{array}$$

r' est généralement égal à 1 (système stoechiométrique). En fait la courbe déterminée expérimentalement ne présente pas de cassure bien nette et il est assez difficile de donner à r' une valeur très précise.

Le sous-domaine D_1 , excès d'alcool, est à peu près le même pour tous les diacides. Le sous-domaine D_2 , au contraire,

correspondant à un excès d'acide, augmente régulièrement avec le nombre de carbones de la chaîne du diacide, et, en conséquence, le point de gel diminue.

A ce propos il nous faut citer ici les travaux de K.A. ANDRIANOV et coll. (40 à 45) sur la gélification d'esters-acides et de glycol. En effet ils observent le phénomène contraire : le degré d'avancement à la gélification de leurs systèmes augmente lorsque la chaîne carbonée croît. L'explication proposée est la suivante : les molécules peuvent s'enchevêtrer et créer des noeuds supplémentaires dans le réseau. De longues chaînes peuvent glisser les unes sur les autres et le point d'enchevêtrement sera lâche. Avec des chaînes courtes ce noeud supplémentaire sera relativement fixe. La gélification se produira donc plus tôt, degré d'avancement plus faible, avec des chaînes courtes qu'avec des chaînes longues. Cette interprétation n'est pas satisfaisante, car, en particulier, elle ne tient pas compte du fait que les enchevêtrements se produiront d'autant plus facilement que les chaînes seront plus longues.

Ces résultats expérimentaux, en contradiction avec nos propres observations seront discutés plus loin (p. 93).

L'effet que nous observons est très sensible au niveau de la limite du domaine de gélification. Sur la figure 23 sont indiquées les limites r_2 pour chacun des systèmes en fonction du nombre de carbones de la chaîne du diacide.

En cherchant une relation entre la limite r_2 et la concentration en groupements acide dans le mélange réactionnel, nous avons trouvé que :

$$r_2 = k\sqrt{c}$$

$$\text{avec } c = \frac{r_2 \frac{M}{2}}{\frac{M'}{3} + r_2 \frac{M}{2}}$$

formule dans laquelle M est la masse moléculaire du diacide et M' celle du triolcool.

$$\text{D'où finalement : } 3 M r_2^2 + 2 M' r_2 - K \times 3 M = 0$$

Cette relation ne comporte en fait qu'une inconnue, la constante K. Celle-ci est déterminée à partir d'un système triméthylolpropane/diacide pair. La relation donne alors pour n'importe quel autre diacide pair la limite r_2 du domaine de gélification de ce diacide avec le triméthylolpropane.

Pour les systèmes triméthylolpropane/diacide pair $K = 3,55$.

Diacides impairs.

Pour les diacides impairs le domaine de gélification peut être divisé en trois sous-domaines :

sous-domaine D_1	$r_1 < r < r'$
sous-domaine D_2	$r' < r < r''$
sous-domaine D_3	$r'' < r < r_2$

Le comportement de ces diacides dans les sous-domaines D_1 et D_2 est identique à celui des diacides pairs. r' est voisin de 1, système dans les proportions stoechiométriques.

Mais les limites r_2 , valeur extrême de r dans le sous-domaine D_3 au-delà de laquelle la gélification ne se produit plus, sont décalées par rapport à celles obtenues avec le triméthylolpropane et les diacides pairs (fig. 23).

Une relation, du même type que celle trouvée pour les diacides pairs, permet le calcul, a priori, de la valeur r_2 pour les systèmes

triméthylolpropane/diacides impairs, quand la constante K a été déterminée avec un système particulier.

$$\text{Soit : } 3 M r_2^2 + 2 M' r_2 - K \times 3M = 0$$

avec M = masse moléculaire du diacide impair

M' = masse moléculaire du triméthylpropane

et K = 3,84

Les diacides pairs et impairs ont, comme on le sait, des points de fusion alternés. Ils présentent d'autres propriétés alternantes, ainsi la solubilité dans l'eau, l'acétone et l'acétate d'éthyle (77). Nous constatons ici que la valeur r_2 (fig. 23) extrémité de la limite de gélification quand il y a excès d'acide, alterne pour la série des diacides en polycondensation sur le triméthylolpropane.

Remarque :

Avec l'acide succinique, nous observons la formation d'anhydride à partir de $r > 1,50$. Les spectres infrarouge des polyesters présentent le doublet caractéristique du C = O anhydride, à 1790 et 1870 cm^{-1} . L'extraction par le chloroforme de l'acide en excès dans le polymère permet de retrouver une proportion importante d'anhydride succinique.

b/ - Discussion.

Les relations donnant le degré d'avancement théorique pour les systèmes 3-2 fonctionnels sont :

$$r < 1 \quad p_A^2 r(\bar{F} + 2) - 2 p_A^2 r - 2(1 - r) = 0$$

$$r > 1 \quad p_A = \frac{4}{r[(\bar{F}+4)-2r]}$$

avec $\bar{F} = 3$

Cette courbe théorique de gélification est représentée sur les figures par la courbe PQ.

Les courbes expérimentales correspondent, dans l'ensemble, à un degré d'avancement inférieur à celui prévu par la théorie, mais supérieur au degré d'avancement théorique de P.J. FLORY (fig. 17).

Si nous prenons pour $\bar{F}$, au lieu de la valeur théorique qui est 3, avec valeur comprise entre 3,20 et 3,40 le modèle théorique correspond alors assez bien aux résultats expérimentaux. En prenant pour chaque système la valeur de $\bar{F}$ qui semble la meilleure, les écarts sont les suivants :

	$\bar{F}$	$r < 1$ $p_A = p_{th}^{-\delta}$	$r > 1$ $p_A = p_{th}^{+\delta}$ sous domaine D_2 sous domaine D_3 δ
Triméthylolpropane (I) acide succinique	3,20	<0,025	<0,02
I + acide glutamique	3,26	<0,04	<0,01 <0,01
I + acide adipique	3,33	<0,025	<0,02
I + acide azélaïque	3,33	<0,030	~0 <0,03
I + acide sébacique	3,33	<0,025	<0,01
I + acide brassylique	3,40	<0,025	<0,02 <0,025
I + acide tétradécane- dioïque	3,36	<0,025	<0,02

Cette valeur de $\bar{F}$, fonctionnalité fictive du trialcool est en accord avec les valeurs qui ont été trouvées dans le cas des systèmes 3-3 fonctionnels. Comme pour les systèmes précédents, le processus réel de polycondensation met en cause la répartition équiprobable des liaisons chimiques non pas entre toutes les unités trifonctionnelles du sous-ensemble statistique gélifiable, mais entre les unités

trifonctionnelles d'un sous-ensemble composé préférentiellement d'une proportion moindre (0,88-0,94) de trialcool.

Cette fonctionnalité fictive semble être en rapport avec la longueur du diacide; elle augmente quand la chaîne carbonée augmente (fig. 24).

Deux explications sont possibles. La première, formulée par K.A. ANDRIANOV et coll. (45) a déjà été exposée p. 63, et nous la reprenons en la modifiant. L'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires ajoute des noeuds physiques au réseau. Les possibilités d'enchevêtrement augmentent avec la longueur de chaîne du diacide, ce qui provoque une gélification prématurée. La seconde explication est que la mobilité des chaînes macromoléculaires, croissante avec la longueur du diacide, favorise les réactions intramoléculaires, donc les cyclisations.

A partir de l'acide adipique la relation est linéaire. L'acide succinique et l'acide glutarique se comporte de façon particulière. Mais ce sont les premiers termes de la série. La différence de réactivité entre les fonctions acide est forte, ce qui suffit à expliquer ce comportement.

L'écart systématique qui apparaît quand r est inférieur à 1 peut être attribué à l'existence de quelques liaisons éther, ce qui avance l'apparition de la gélification. Mais il s'en ferait très peu; le dosage par l'intermédiaire des groupements alcool a été négatif.

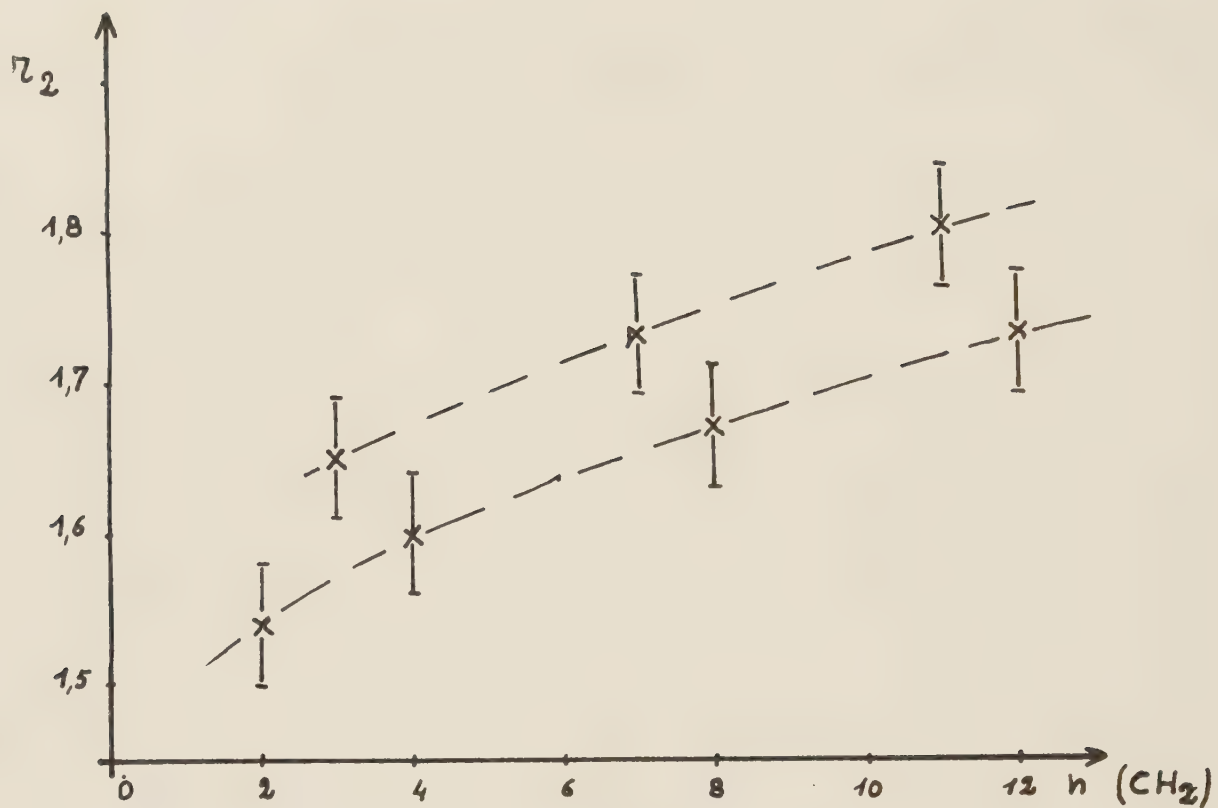


Fig.23.

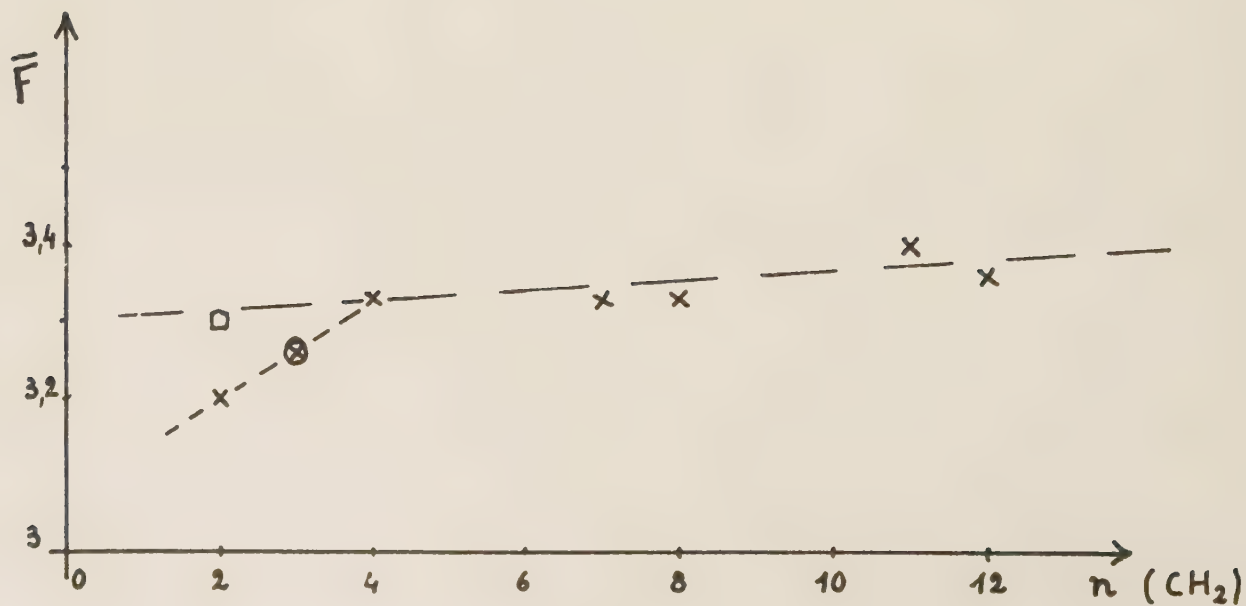
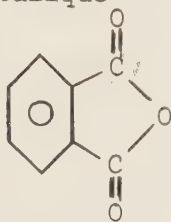


Fig.24.

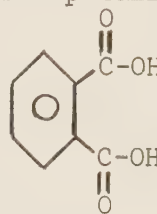
B/ - Systèmes triméthylolpropane - Autres diacides.

Les diacides, ou anhydrides, utilisés sont :

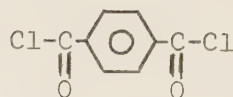
Anhydride phtalique



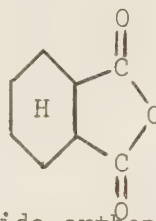
acide orthophtalique



Dichlorure de téréphtaloyle



Anhydridecyclohexanedicarboxylique-1,2



1°/ - a - Triméthylolpropane - anhydride et acide orthophtalique (fig. 25).

Le domaine de gélification obtenu à partir de l'anhydride phtalique ou à partir de l'acide ortho-phtalique est le même, mais ce domaine est assez différent de celui obtenu avec des diacides linéaires. L'anomalie de comportement est maximale au voisinage de la stoechiométrie, la courbe de gélification correspondant à des valeurs plus élevées du degré d'avancement de la réaction.

- b - Triméthylolpropane - Dichlorure de téréphtaloyle (fig. 26).

Il a été impossible de polycondenser l'acide téréphtalique pur sur le trialcool. L'acide téréphtalique a une faible réactivité, de plus son point de fusion ($> 300^{\circ}\text{C}$) n'était pas atteint dans nos expériences. C'est pourquoi, la polycondensation a été tentée avec le dichlorure de téréphtaloyle. La réaction est très rapide, même à 120°C ($t_{\text{gel}} < 10 \text{ mn}$).

Pour ce système la mesure du degré d'avancement par le dosage des fonctions acide libres n'est plus possible. Le dosage de l'acide chlorhydrique dégagé n'a pas donné de résultats satisfaisants. Aussi le degré d'avancement est-il déterminé de la manière suivante :

Le polycondensat est saponifié par la potasse alcoolique. Le chlorure d'acide en excès est décomposé en acide téréphtalique et acide chlorhydrique qui sont neutralisés, et les fonctions esters sont décomposées en alcool et acide téréphtalique qui est aussi neutralisé. Un dosage en retour de la solution par l'acide chlorhydrique permet de déterminer la quantité globale d'acide libéré et neutralisé, ainsi que la proportion d'acide chlorhydrique et d'acide téréphtalique. En effet la courbe de dosage potentiométrique présente deux paliers distincts, le premier pour le téréphtalate de potassium, le second pour le chlorure de potassium. Les valeurs ainsi déterminées sont peu précises, mais comme elles représentent une limite supérieure (système toujours gélifié, sauf aux extrémités du domaine), elles ont un certain intérêt, comparées à celles du système précédent et du système triméthylolpropane-acide glutarique (tableau II)

- c - Triméthylolpropane-Anhydride cyclohexanedicarboxylique 1-2
(fig. 27).

Le domaine de gélification est encore plus réduit que pour les diacides précédents, et donc la courbe de gélification se situe plus haut. En particulier, le temps de gélification est beaucoup plus élevé que pour tous les autres diacides. Nous verrons plus loin que ce temps est en rapport avec la valeur attribuée à la fonctionnalité fictive de l'alcool.

Pour ces trois systèmes les caractéristiques principales figurent tableau II. Les valeurs pour d'autres systèmes sont données à titre de comparaison.

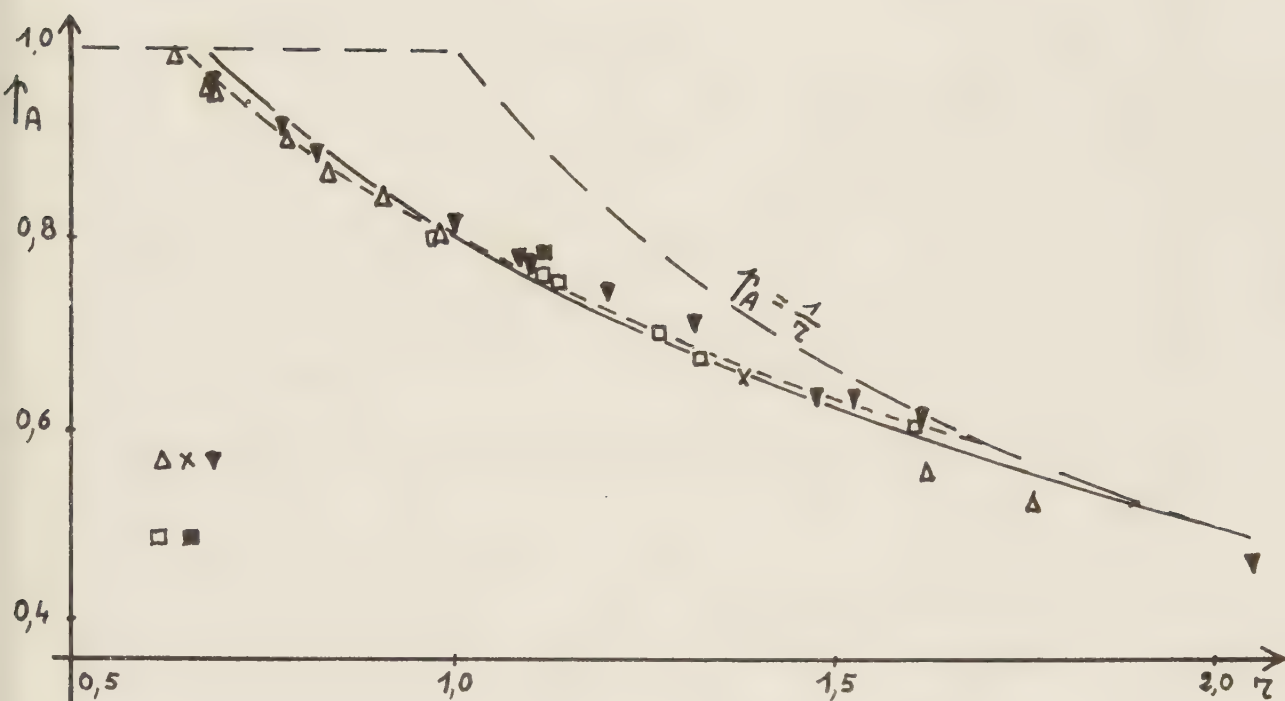


Fig.25.Système triméthylolpropane - anhydride phtalique($\Delta \nabla$).
acide ortho-phtalique($\square \blacksquare$).

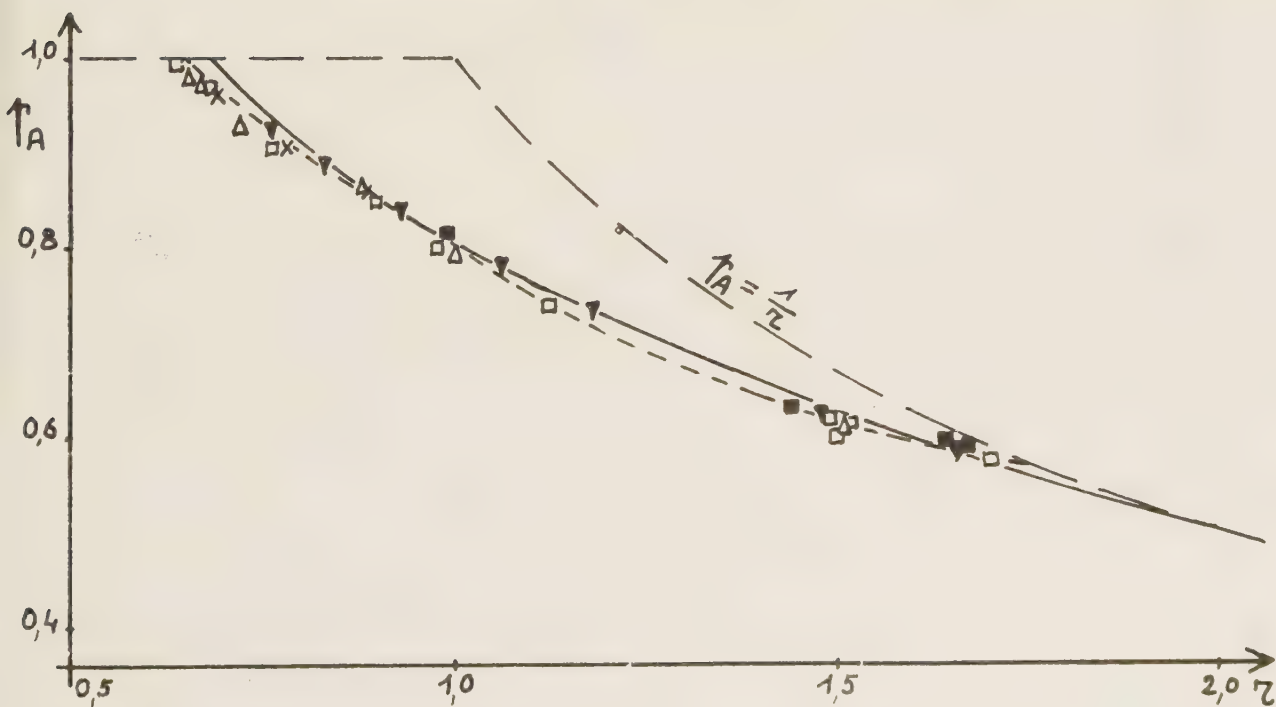
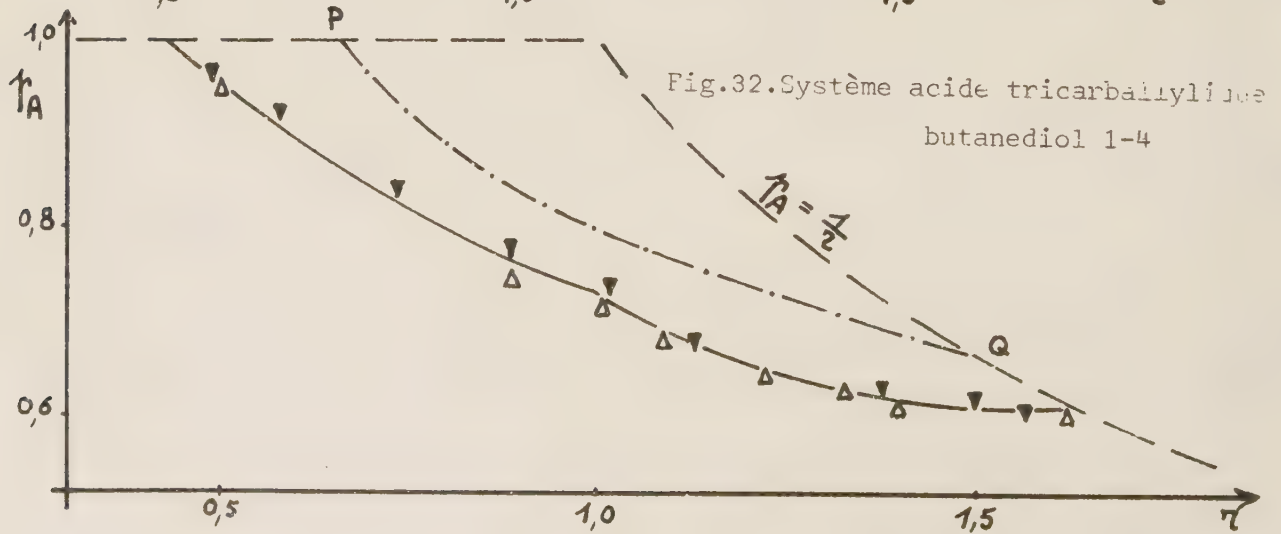
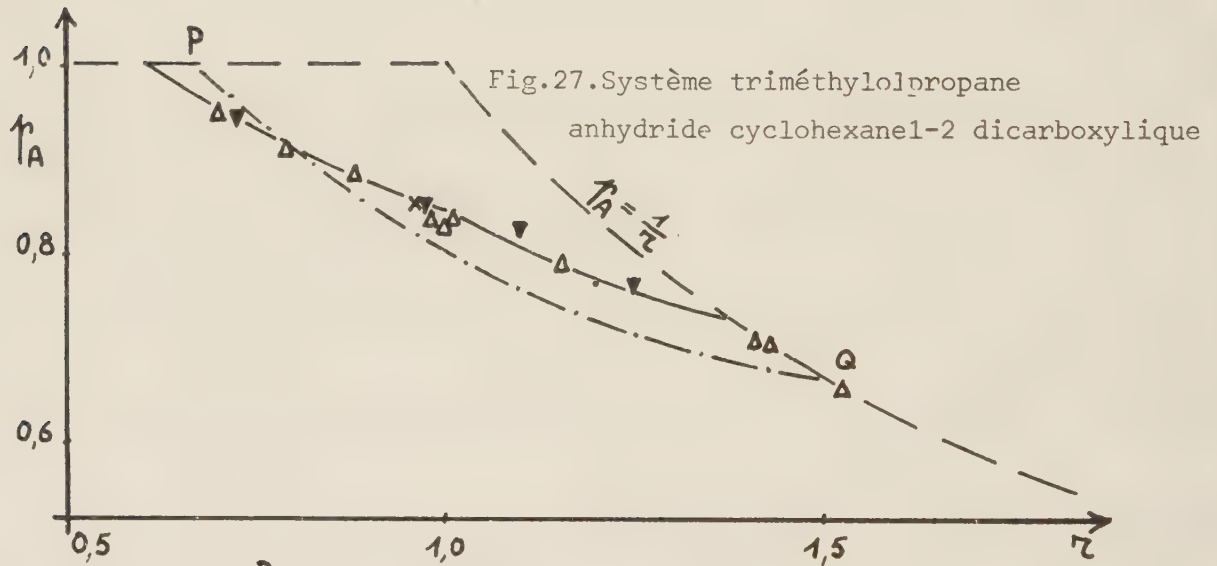
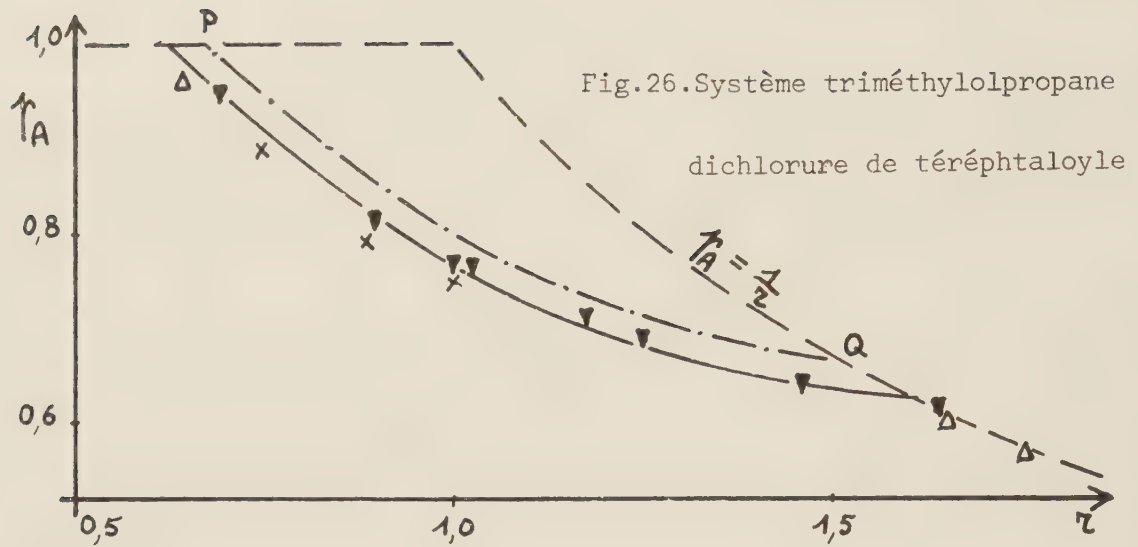


Fig.28.Système glycérol - anhydride phtalique($\Delta \nabla$).
acide ortho-phtalique($\square \blacksquare$).



S y s t è m e s	p_A gel	Domaine de gel	t_{gel} corrigé (mn)
	$r = 1$	$r_1 \leq r \leq r_2$	$r = 1$
Triméthylolpropane (I)-Anhydride, acide ortho-phtalique	0,81	0,64 $\sim$ 1,70	86
I - Dichlorure de téréphtaloyle	< 0,76	$\sim$ 0,63 $\sim$ 1,64	-
I - Acide glutarique	0,76	0,58 - 1,65	28,5
I - Anhydride cyclohexanedicarbo-xylique 1-2	0,84	0,60 - 1,37	$\sim$ 145
Glycérol-Anhydride, acide ortho-phtalique	0,805	0,65 $\sim$ 1,75	46

Tableau II

Dans ce tableau nous avons fait figurer également des résultats relatifs au système glycérol-anhydride, ou acide ortho-phtalique, car le domaine de gélification est très semblable à celui obtenu dans le cas où le triol est le triméthylolpropane (Fig. 28).

L'utilisation de l'acide ortho-phtalique à la place de l'anhydride phtalique conduit au même domaine de gélification. Cette constatation avait déjà été faite par R.H. KIENLE et coll. (20) (21), mais seulement pour le système stoechiométrique.

Remarque :

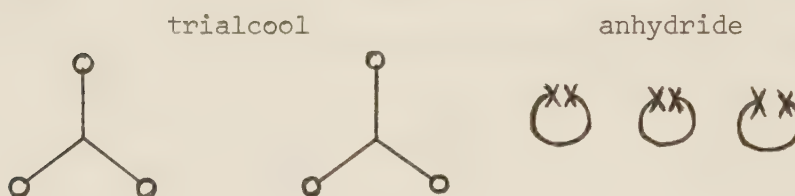
Lorsque le diacide est l'anhydride phtalique (ou l'acide ortho-phtalique) la gélification se produit parfois bien au-delà de r_2 . Ce phénomène sera étudié p. 89.

20/ - Discussion - a - Anhydride phtalique (ou l'acide ortho-phtalique)

La valeur de $\bar{F}$ satisfaisant aussi bien le système avec le

triméthylolpropane que celui avec le glycérol ne convient pas pour l'ensemble du domaine de gélification. Cette valeur irait de 3,20 aux limites r_1 et r_2 à 2,95 pour le rapport stoechiométrique. Cette difficulté disparaît, si nous considérons le mécanisme d'estérification souvent proposé dans ce cas (35) (78) à (83). L'anhydride réagit rapidement par l'ouverture du cycle anhydride, alors que la fonction acide libérée réagit beaucoup plus lentement.

Soit au départ le système stoechiométrique schématisé comme suit :



L'ouverture du cycle anhydride se fait préférentiellement jusqu'à un degré d'avancement de 50%, soit :



ou toutes autres combinaisons du même type. Mais dans tous les cas, suivant la théorie de C.M. BRUNEAU (54), il faut alors considérer un système 3-3 fonctionnel.

La valeur de r_2 , limite du domaine de gélification, se trouve nécessairement fixée à la valeur 2, car pour cette valeur de r , compte tenu de notre hypothèse, le milieu sera composé uniquement de triphthalate acide de triméthylolpropane, ou de glycérol, qui ne peut gélifier par estérification.

Le degré d'avancement p_A est la somme de deux termes, l'un fixe et égal à 0,5, l'autre variable, donné par une relation du type 3-3 fonctionnel, soit :

$$p_A = 0,5 + \frac{2 - r}{2} \left(\frac{1}{r\bar{F}} + \frac{1}{\bar{F}} \right)$$

Le terme fixe correspond à la prépolycondensation de 50%. Le coefficient $2 - r$ exprime le fait que pour $r = 2$, le système est à la limite de gélification, donc :

$$p_A = \frac{1}{r} = \frac{1}{2} = 0,5. \text{ Le deuxième terme de la}$$

relation doit donc être nul lorsque $r = 2$.

Si l'on prend $\bar{F} = 3,30$, pour $r = 1$ $p_A = 0,803$.

Sur l'ensemble du domaine de gélification l'accord entre la théorie et les résultats expérimentaux est bon. L'écart reste dans l'ensemble inférieur à 2% (fig. 25 et 28).

Cette valeur de $\bar{F}$ est aussi tout à fait en accord avec les autres valeurs déjà calculées (fig. 24).

Du côté de l'extrémité r_2 , il existe un écart assez important entre la valeur théorique ($=2$) et la valeur expérimentale de cette limite. Ceci tient au fait que ce système gélifie bien au-delà de $r = 2$. Même avec un gros excès d'anhydride phtalique la gélification de certains polycondensats est obtenue au bout d'un temps très long ($\rightarrow$ 3 heures). Ceci sera discuté par la suite. Mais il en résulte une certaine imprécision sur la détermination expérimentale de la limite de gélification au voisinage de $r = 2$.

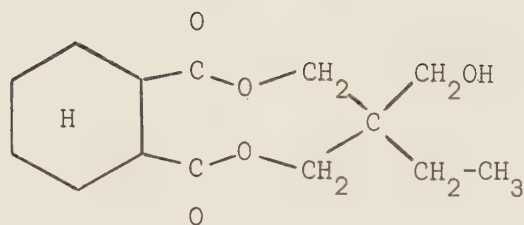
La validité de ce mécanisme pour l'acide ortho-phthalique suppose que la différence de réactivité entre les deux groupements acide, liée à la structure de ce monomère, produit le même effet que l'ouverture du cycle. En tous cas le domaine de gélification expérimental est le même.

- b - Dichlorure de téréphtaloyle - Nous retrouvons le comportement des diacides linéaires. La valeur de la fonctionnalité fictive $\bar{F} = 3,26$, portée dans les équations théoriques rend bien compte du phénomène. L'écart sur le degré d'avancement reste inférieur à 0,01. De plus cette valeur peut être rapprochée de celle obtenue pour l'acide glutarique (fig. 24); or la distance entre les deux groupements acide est presque la même. La rigidité que confère le noyau benzénique au diacide apparaît ici moins importante que la distance qui sépare les deux groupements fonctionnels.

- c - Anhydride cyclohexane-1,2 dicarboxylique - Pour l'étude de ce système il convient de distinguer deux sous-domaines de part et d'autre de $r = 1$.

Lorsque $r > 1$, la valeur de $\bar{F}$ satisfaisant la relation qui donne le degré d'avancement critique théorique est $F = 2,75 < 3$. L'écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale reste inférieur à 0,01.

Cette valeur de $\bar{F}$, inférieure à la valeur nodale réelle, semble indiquer ici l'existence d'une contrainte supplémentaire, sans doute d'ordre stérique, à mettre à l'actif de l'anhydride cyclohexane-1,2 dicarboxylique. Ce qui explique aussi les temps anormalement élevés mis par ce système pour gélifier. Lorsque l'anhydride a réagi une première fois, le radical cyclohexyl, par son volume, gêne l'accès du groupe acide libre par les autres molécules d'alcool. La réaction sera alors difficile, voir impossible, ou bien se fera préférentiellement avec un groupe alcool voisin, un de ceux qui sont portés par la première molécule de triol qui a réagi sur l'anhydride. Il y aura formation de petits cycles, qui n'ont pas d'influence particulière sur la gélification.



Quand $r < 1$, la valeur de $\bar{F}$ passe de 2,75 pour le système stoechiométrique à 3,33 pour la limite r_1 de gélification. Cette valeur, $\bar{F} = 3,33$, est en accord avec l'ensemble des valeurs déjà trouvées pour le triméthylolpropane. L'effet sur le point de gel du blocage, imputable à l'anhydride cyclohexane-1,2 dicarboxylique lorsque celui-ci est en excès, diminue quand l'alcool est en excès. A la limite r_1 , cet effet de blocage doit même être nul puisque toutes les fonctions acide auront du, de toutes façons, réagir.

Si nous considérons que $\bar{F}$ varie linéairement en fonction de r , $\bar{F}$ est alors donnée par la formule :

$$\bar{F} = 4,20 - 1,45 r \quad \text{pour } r < 1$$

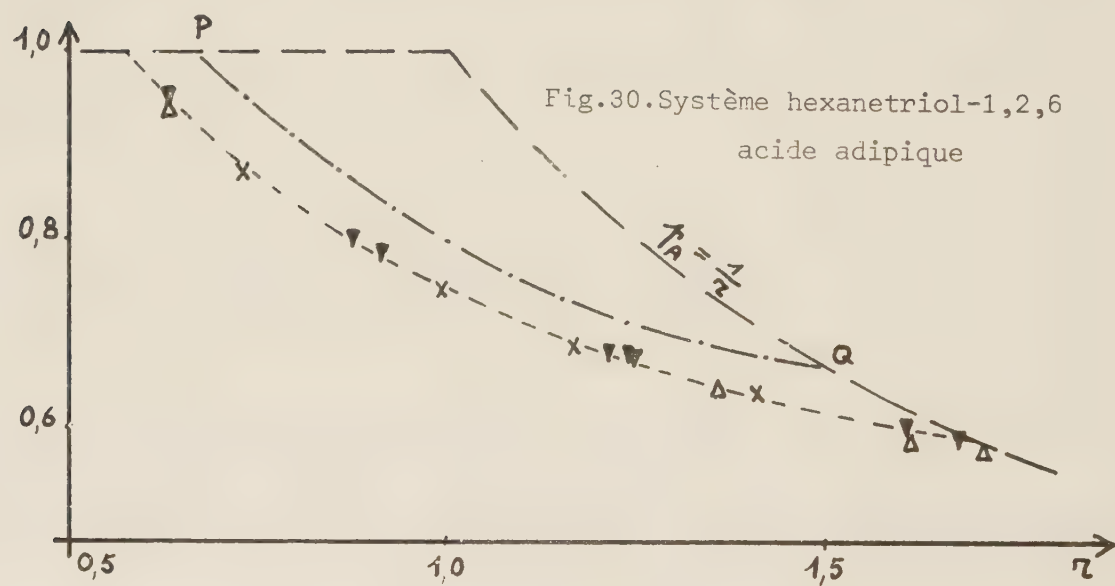
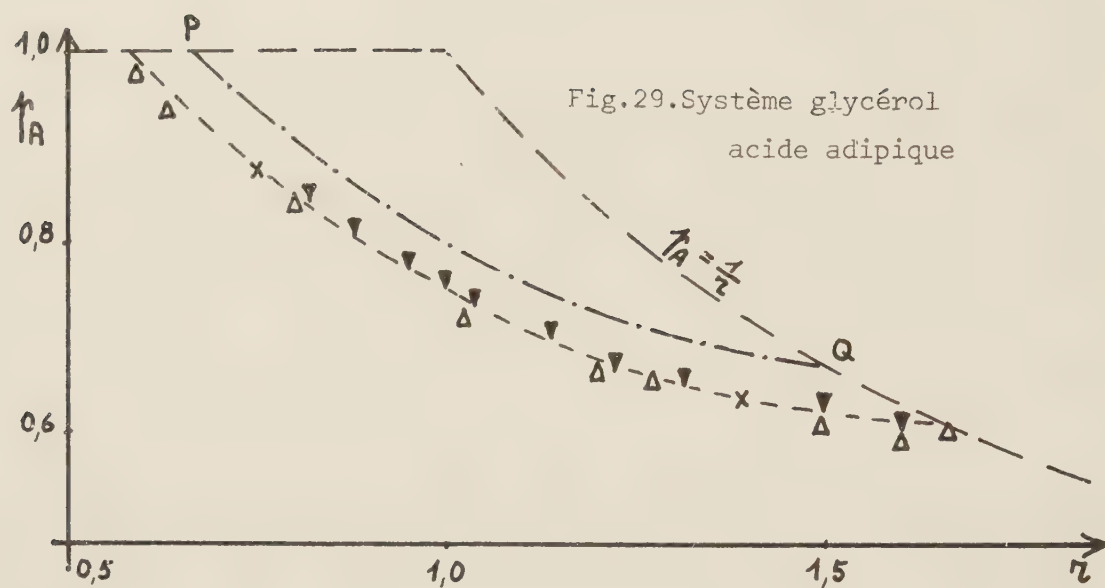
L'écart $\delta = p_{\text{exp.}} - p_{\text{th.}}$ reste, là encore, inférieur à 0,01.

C/ - Systèmes acide adipique - trialcools.

Les trialcools polycondensés sur l'acide adipique sont le triméthylolpropane, déjà vu, le glycérol et l'hexanetriol-1,2,6.

Or nous avons constaté que pour ces systèmes 3-2 fonctionnels, la présence d'hydroxyles secondaires ne change rien quant à l'apparition de la gélification (fig. 17, 19 et 30).

La légère différence constatée avec l'hexanetriol-1,2,6



peut sans doute être attribuée au fait que les deux hydroxyles primaires sont plus éloignés l'un de l'autre que dans le glycérol. C'est un comportement analogue à celui observé avec les diacides lorsque la chaîne s'allonge.

Les temps de gélification (fig. 29) sont plus élevés lorsque le triolcool possède des hydroxyles secondaires. Ceux-ci n'influencent pas la gélification puisque les courbes de gélifications sont identiques quel que soit le triolcool, mais modifient évidemment la cinétique de polyesterification, donc le temps pour atteindre la courbe de gélification.

S y s t è m e s .	$p_{A \text{ gel}}$ $r = 1$	Domaine de gel $r_1 < r < r_2$	$t_{\text{gel corrigé}}$ $r = 1$
Acide adipique (I)-triméthylolpropane	0,75	0,58 - 1,60	30 mn
I + glycérol	0,75	0,58 - 1,65	39 mn
I + hexanetriol-1,2,6	0,74	0,57 - 1,70	39 mn

Discussion.

La valeur de $\bar{F}$ introduite dans les deux relations relatives au système 3-2 fonctionnel est ici la même pour les trois systèmes, $\bar{F} = 3,33$. L'écart reste faible entre la limite expérimentale et la limite théorique calculée pour cette valeur de $\bar{F}$.

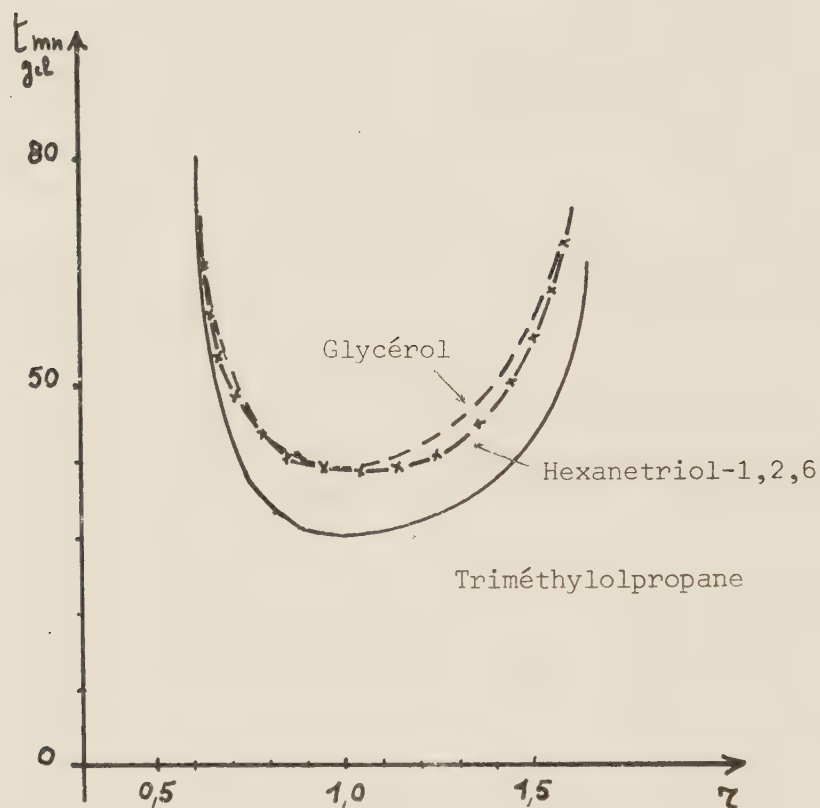


Fig.31. Temps de gel. Systèmes triols - acide adipique.

	$r < 1$ $p_A = p_{th} - \delta$ δ	$r > 1$ $p_A = p_{th} + \delta$ δ
Triméthylolpropane + acide adipique	$< 0,025$	$< 0,02$
Glycérol + acide adipique	$< 0,025$	$< 0,01$
Hexanetriol-1,2,6 + acide adipique	$< 0,025$	$< 0,015$

D/ - Influence de la température dans les systèmes 3-2 fonctionnels

Une variation du point de gélification pour un même système a été signalé par K. WEKUA et W. KLAUSCH (35) en fonction de la température, entre 160° et 240°C. Mais cette observation n'est pas très sûre. En effet la polycondensation est de plus en plus rapide lorsque la température augmente et le critère de gélification utilisé dans ces expériences, à savoir la prise en masse, n'est pas un bon critère, de notre point de vue. La proportion de gel insoluble peut être variable et le degré d'avancement aussi.

D'ailleurs avec le même système, anhydride phtalique/glycérol, R.H. KIENLE et coll. (20) observent que la quantité d'eau dégagée à la gélification est indépendante de la température, entre 160°C et 215°C.

Les essais menés soit à 154°C soit à 213°C pour le système triméthylolpropane.acide adipique ne permettent pas de conclure à une influence de la température. De même les polycondensations faites à 182°C et 213°C pour les systèmes glycérol-anhydride ou acide ortho-phtalique ne présentent pas d'écart notable dans les valeurs du degré d'avancement à la gélification, même en dehors des systèmes stoechiométriques.

Cette influence de la température qui existe pour les systèmes 3-3 fonctionnels paraît donc bien liée à l'acide tricarballoylique. Ce qui explique peut être aussi le fait que les résultats obtenus pour un autre système 3-2 fonctionnels, le système acide tricarballoylique/butane-diol-1,4, (fig. 32), sont assez différentes des autres systèmes 3-2 fonctionnels étudiés.

$T = 213^{\circ}\text{C}$	$p_A \text{ gel}$	Domaine de gel	$t_{\text{gel}} \text{ corrigé}$
	$r = 1$	$r_1 \leq r \leq r_2$	$r = 1$
	0,735	0,43 - 1,63	15 m

Ce système ne sera pas discuté. Il nous manque trop d'éléments pour pouvoir le faire. Il faudrait examiner le rôle de la température d'une part, et polycondenser d'autres systèmes du type triacide-dialcool pour avoir des point de comparaison d'autre part.

II LES SYSTEMES 4 - 2 FONCTIONNELS.

Deux systèmes de ce type sont étudiés : le système pentaérythritol/acide adipique, et le système pentaérythritol/anhydride ou acide ortho-phthalique (fig. 33 et 34).

De tels systèmes ont déjà fait l'objet de quelques études dont voici les résultats.

		$p_A \text{ gel}$				
		$r=0,5$	$r=0,75$	$r=1,0$	$r=1,50$	$r=2,0$
Pentaérythritol	(103)			0,605		
et						
Acide adipique	(26)			0,63		
	(54)	0,80	0,68	0,62	0,494	0,435

Les domaines de gélification que nous avons obtenus ont

les caractéristiques suivantes :

S y s t è m e s.	$p_{A \text{ gel}}$ $r = 1$	Domaine de gel $r_1 < r < r_2$	$t_{\text{gel}}^{\text{corrigé}}$ $r = 1$
Pentaérythritol (I) + acide adipique	0,64	0,38 - 2,30	25 mn
I + anhydride ou acide ortho-phtalique	0,69	0,40 - 2,15	45 mn

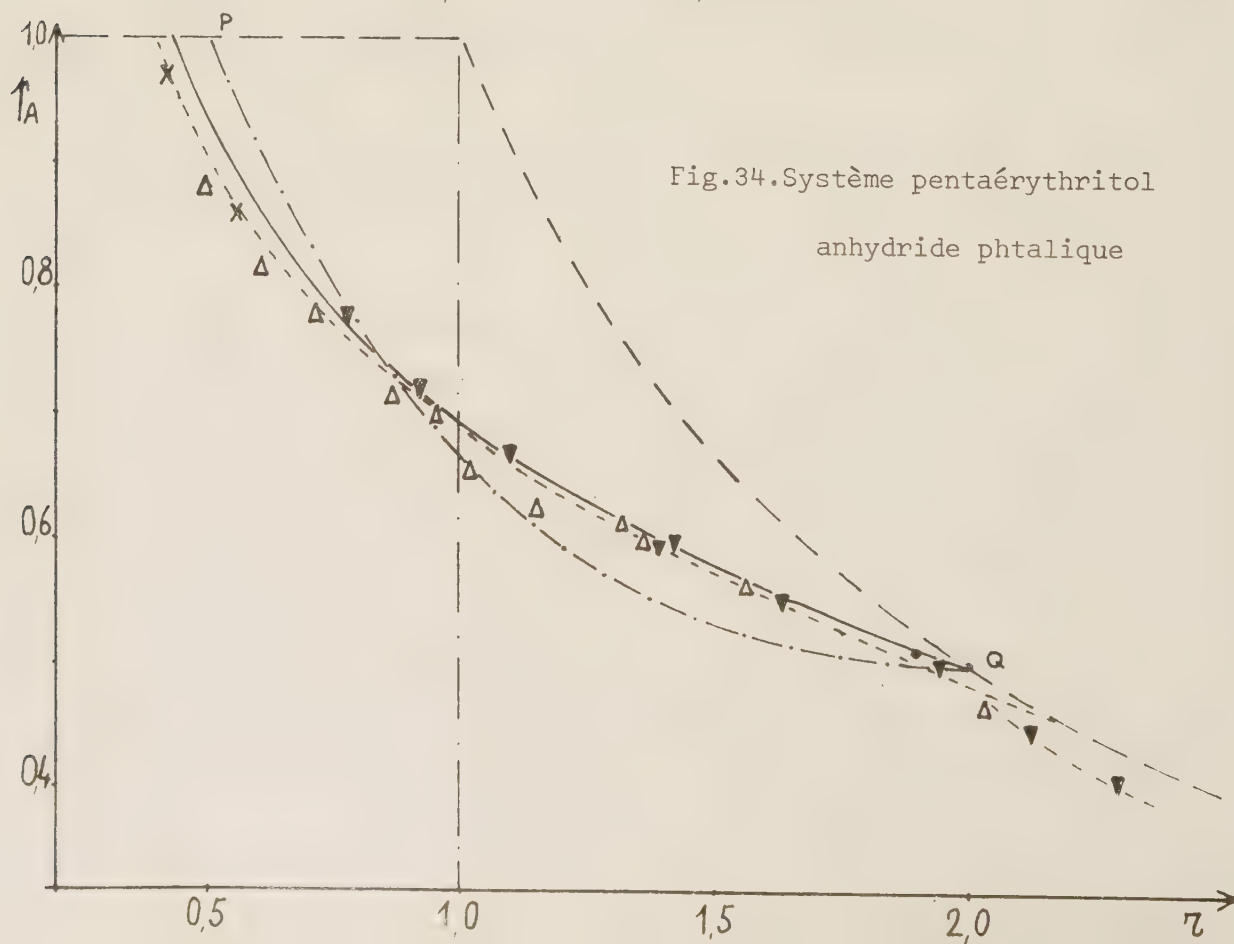
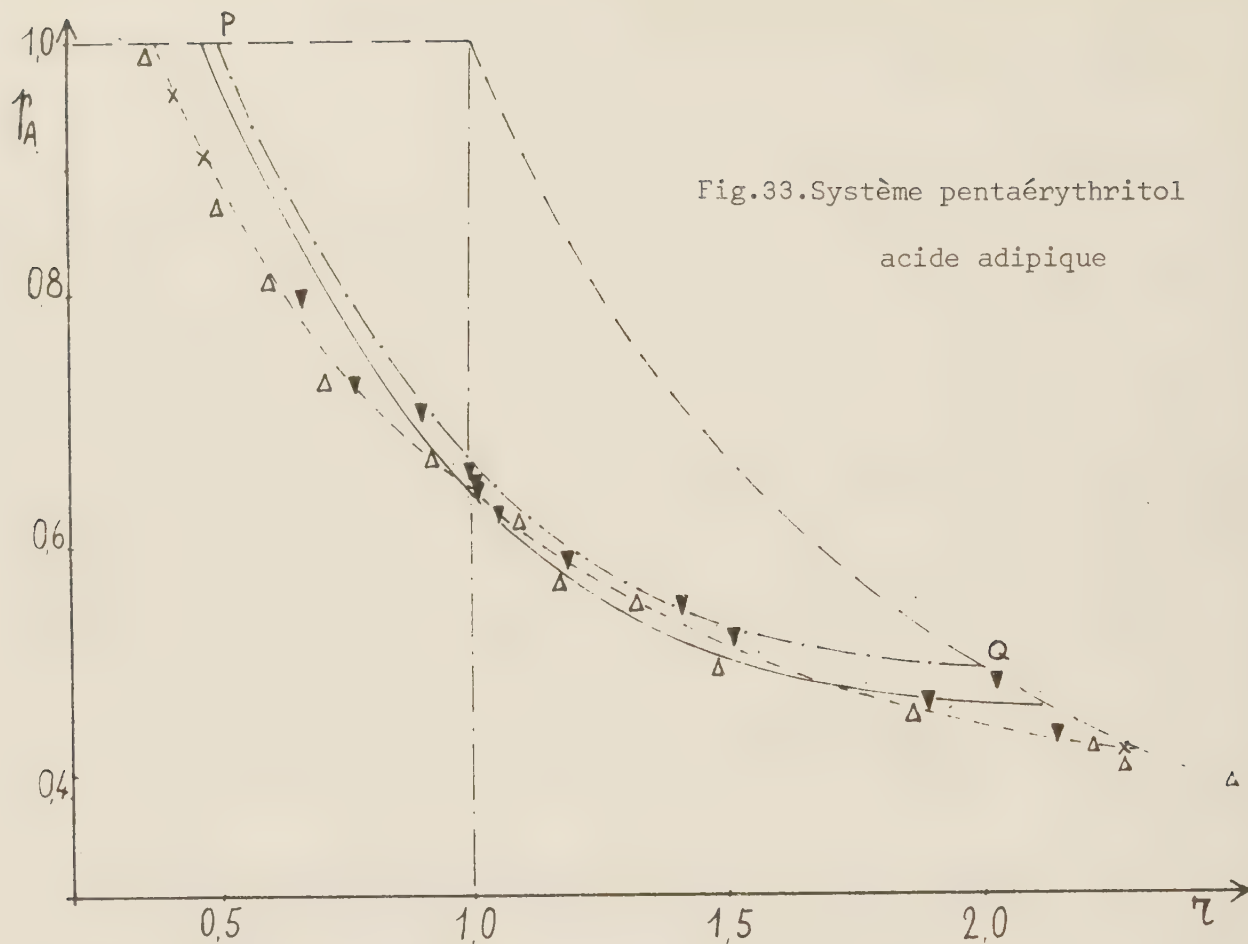
La courbe de gélification est donc très différente suivant le diacide.

Avec l'anhydride nous retrouvons ce comportement particulier observé avec les trialcools. Le remplacement de l'anhydride par l'acide orthophtalique ne modifie pas le point de gélification.

Les équations donnant la courbe de gélification sont identiques à celles des systèmes 3-2 fonctionnels, avec $\bar{F} = 4$, fonctionnalité nodale réelle du tétraalcool.

La système acide adipique/pentaérythritol présente des difficultés d'interprétation. La fonctionnalité fictive $\bar{F} = 4,25$ rend assez bien compte du phénomène observé dans le domaine $0,9 < r < 1,7$. Malheureusement cette valeur ne convient pas pour l'ensemble du domaine. A la limite r_1 correspond une fonctionnalité fictive $\bar{F} = 5,20$, et à la limite r_2 une fonctionnalité fictive $\bar{F} = 4,60$.

Cette augmentation de la fonctionnalité fictive peut s'expliquer dans la partie où il y a excès d'alcool par la formation de liaisons éther. En effet, l'écart δ entre la courbe expérimentale et



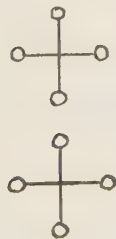
la courbe théorique, calculée en prenant $\bar{F} = 4,20$, augmente régulièrement lorsque r diminue, c'est à dire quand l'excès d'alcool augmente, (fig. 35). Le dosage des fonctions éther sur quelques polymères pour lesquels cette détermination a été possible, nous donne des résultats qui semblent en accord avec cette hypothèse (fig. 35).

Lorsque $r > 1$ (excès d'acide), l'augmentation légère du domaine de gélification pourrait être attribuée à un phénomène analogue à celui constaté avec les trialcool par l'intermédiaire du diacide. La limite r_2 varierait avec la longueur de chaîne du diacide. Il serait bon de polycondenser le pentaérythritol sur d'autres diacides linéaires pour vérifier cette hypothèse.

Le système pentaérythritol/anhydride phtalique (ou acide orthophtalique) est beaucoup plus facile à interpréter. Avec l'hypothèse déjà faite concernant la réactivité de l'anhydride phtalique, le système qui doit être envisagé d'un point de vue théorique est alors un système 4 - 4 fonctionnel.

Système initial ($r = 1$)

Tétraalcool



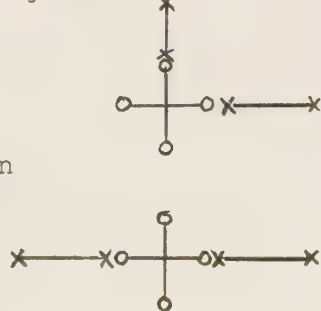
anhydride



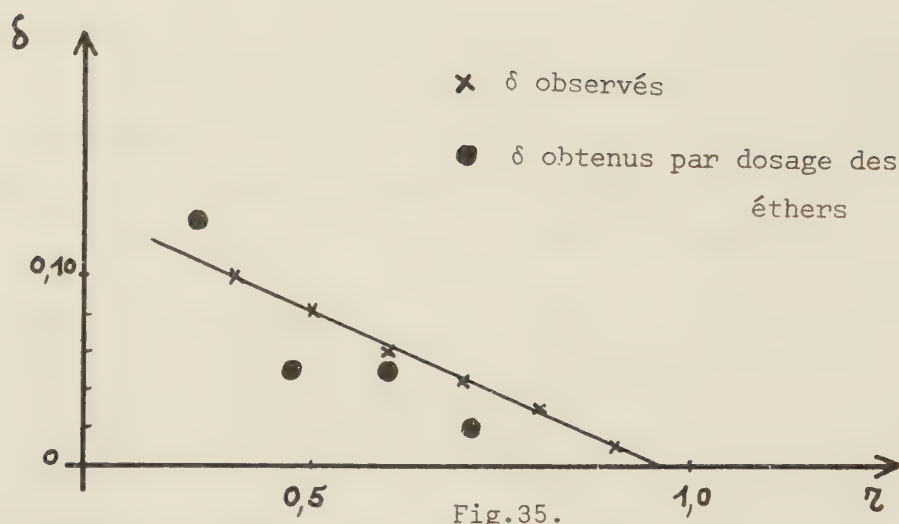
prépolycondensation

de 50%

Système 4 - 4



ou toutes autres combinaisons entre les molécules d'alcool et les molécules d'acide. Dans ces conditions la limite r_2 est imposée et elle est égale à 2. Pour cette valeur le milieu sera composé exclusivement de tétraphtalate acide de pentaérythritol, qui ne peut gélifier par estérification. La limite théorique de gélification d'un système 4-4 fonctionnel est



$$p_A = \frac{1}{r \bar{F}} + \frac{1}{\bar{F}} \quad \text{avec} \quad \bar{F} = 4$$

Pour le système considéré le degré d'avancement à la gélification sera celui d'un système 4-4 avec une prépolycodensation de 50% et une limite $r_2 = 2$ pour laquelle $p_A = 0,5$, soit :

$$p_A = 0,5 + \frac{2 - r}{2} \left(\frac{1}{r \bar{F}} + \frac{1}{\bar{F}} \right)$$

En prenant $\bar{F} = 5,20$, la limite de gélification calculée rend compte du phénomène expérimental avec une bonne précision.

Il faut aussi signaler que la gélification se produit parfois bien au-delà de $r = 2$, comme avec le triméthylolpropane. L'analogie qui existe entre les systèmes 3-2 et 4-2 est ici manifeste. Le comportement anormal de l'anhydride phtalique ne dépend pas du polyol, mais est

bien caractéristique de ce diacide. Nous voyons le danger qu'il peut y avoir à utiliser l'anhydride phtalique dans des systèmes pris comme référence pour tester une théorie. L'acide adipique ou un diacide supérieur est beaucoup plus indiqué.

r	p_A th	p_A exp	δ
0,5	0,932	0,910	0,022
0,6	0,859	0,840	0,019
0,8	0,760	0,760	0,000
1,0	0,692	0,690	0,002
1,2	0,641	0,640	0,001
1,5	0,580	0,575	0,005
2,0	0,500	0,490	0,010

Conclusion de la 3ème partie.

Nous avons observé à nouveau pour ces systèmes, l'indépendance entre le point de gel et les trialcools, ce qui confirme les résultats de la 2ème partie.

Mais le phénomène important est l'influence du diacide sur la gélification des systèmes polyols-diacides. Or, le diacide n'intervient pas directement dans la théorie, dans la mesure où la fonctionnalité qui importe est celle des unités multifonctionnelles. Nous constatons l'effet du diacide par les variations de la fonctionnalité fictive de l'alcool. Cette variation, établie pour des systèmes triméthylolpropane/diacides, demanderait à être vérifiée pour d'autres trialcools. Nous avons montré l'effet de la longueur de chaîne du diacide sur le point de gélification,

l'effet inattendu de la parité sur ce même point, sensible surtout à la limite r_2 du domaine de gélification, et enfin le comportement particulier de l'anhydride phtalique et de l'anhydride cyclohexanedicarboxylique-1,2, comportement très différent de celui des diacides linéaires.

4ème Partie

FORMATION D'ANHYDRIDE, REARRANGEMENT ET GELIFICATION.

1°/ - Lors de l'étude des systèmes utilisant l'acide tricarballlylique, nous avons constaté que, dans les expériences présentant un excès d'acide, la gélification apparaissait au-delà de la limite imposée par le nombre des groupes alcool, c'est à dire, lorsque la réaction d'estérification n'est plus possible.

Deux cas sont présentés (fig. 37, 38) : un système 3-3 fonctionnel et un système 4-3 fonctionnel.

L'acide tricarballlylique peut donner, nous l'avons vu, un anhydride moléculaire 1-2, mais dans ce cas il n'y aurait pas gélification. L'acide bicarballlylique se comporterait comme un réactif monofonctionnel. Il faut donc admettre qu'une formation d'anhydride entre les groupes acide libres, en excès, se produit et la gélification survient après un temps plus ou moins long. Cette réaction, déjà envisagée pour expliquer les variations du point de gel avec la température dans les systèmes 3-3 fonctionnels, est ici la seule possibilité pouvant conduire à la gélification.

2°/ - Un cas semblable de gélification anormale se produit dans les systèmes qui comportent entre autres monomères l'anhydride phtalique. Si un système non gélifié, pour lequel toutes les liaisons ester sont formées ($p_A = \frac{1}{r}$), est chauffé encore un certain temps, ce système, en fonction du temps, évolue le long de la limite maximale d'estérification (courbe $p_A = \frac{1}{r}$), l'anhydride en excès quittant le milieu par sublimation. En outre, certains essais gélifient, alors que, pour les mêmes proportions et un temps de chauffage supérieur, un autre essai n'est pas gélifié. (fig. 39 système

triméthylolpropane/anhydride phtalique et fig. 40 système pentaérythritol/anhydride phtalique).

Des systèmes présentant un fort excès d'anhydride phtalique ($r > 4$) ont ainsi gélifié.

L'anhydride phtalique en excès joue le rôle de diluant. Mais il ne peut être question de considérer que le départ de ce diluant, de par le seul effet de concentration du polymère puisse conduire à la gélification. Avec la théorie utilisée ici, la gélification correspond à des liaisons qui en se formant conduisent à l'obtention d'un graphe non planaire, par la constitution de cycles. Or ce qui gélifie est un polycondensat dont toutes les liaisons ester possibles existent déjà. En outre, à l'inverse du premier cas, il n'y a pas formation de liaisons anhydride, puisque la limite théorique d'estérification n'est jamais dépassée. La gélification ne peut s'interpréter que comme une réaction d'interestérification, qui remplace une liaison intermoléculaire par une liaison intramoléculaire.

Malgré l'absence de catalyseur, ce type de réaction est tout à fait possible compte tenu de la température à laquelle nous opérons et ce pendant plusieurs heures (58) (85).

Le tableau ci-après présente la suite des polycondensations faites dans le cas du système anhydride phtalique/triméthylolpropane à 213°C.

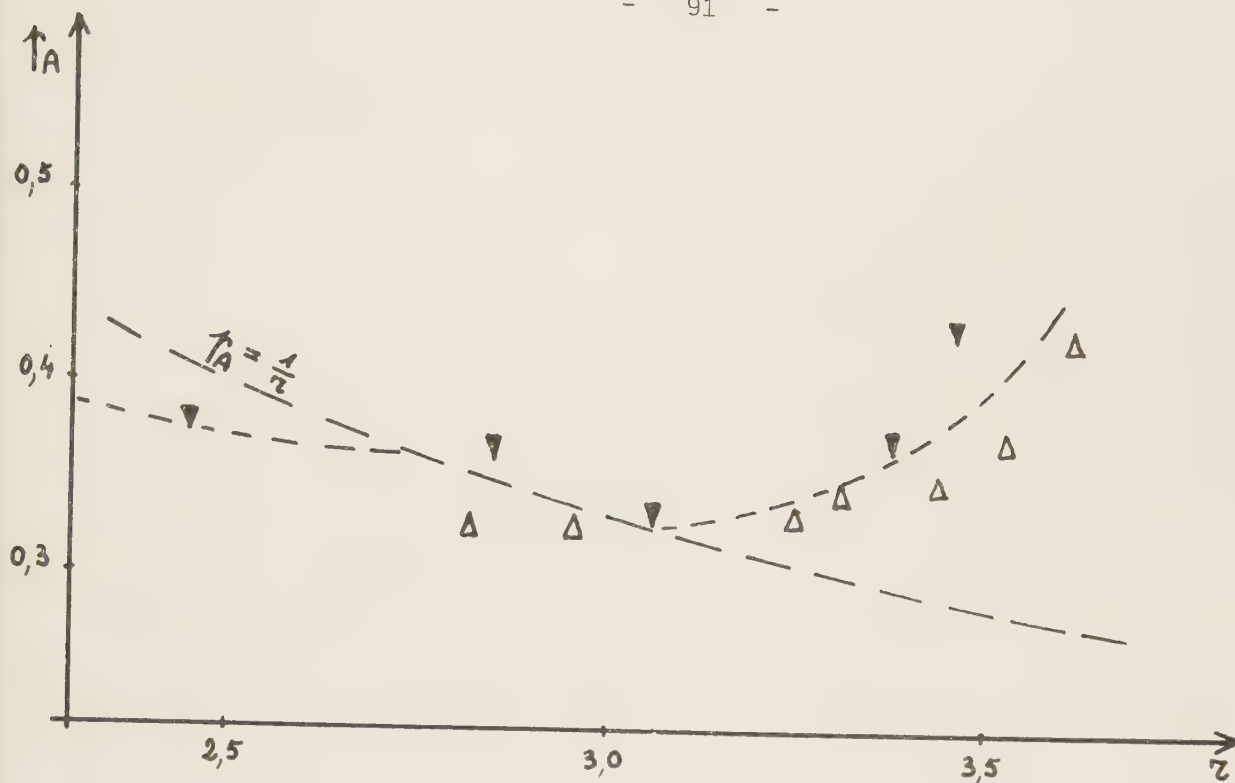


Fig.37.Système acide tricarballique - pentaérythritol.

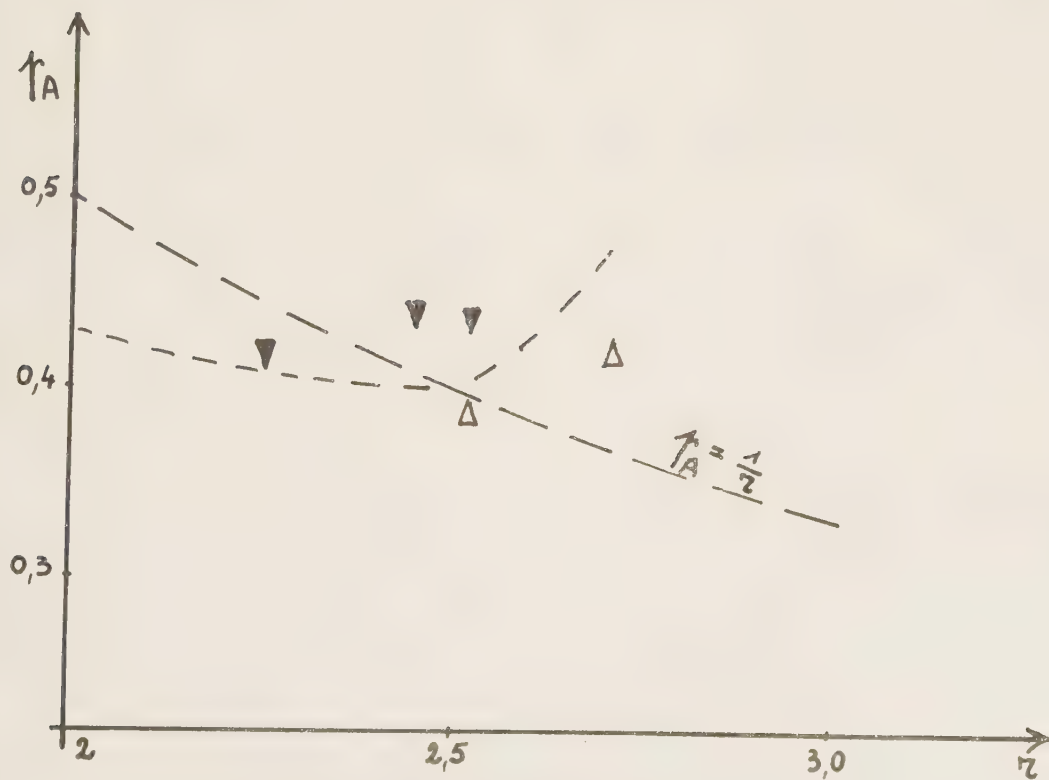
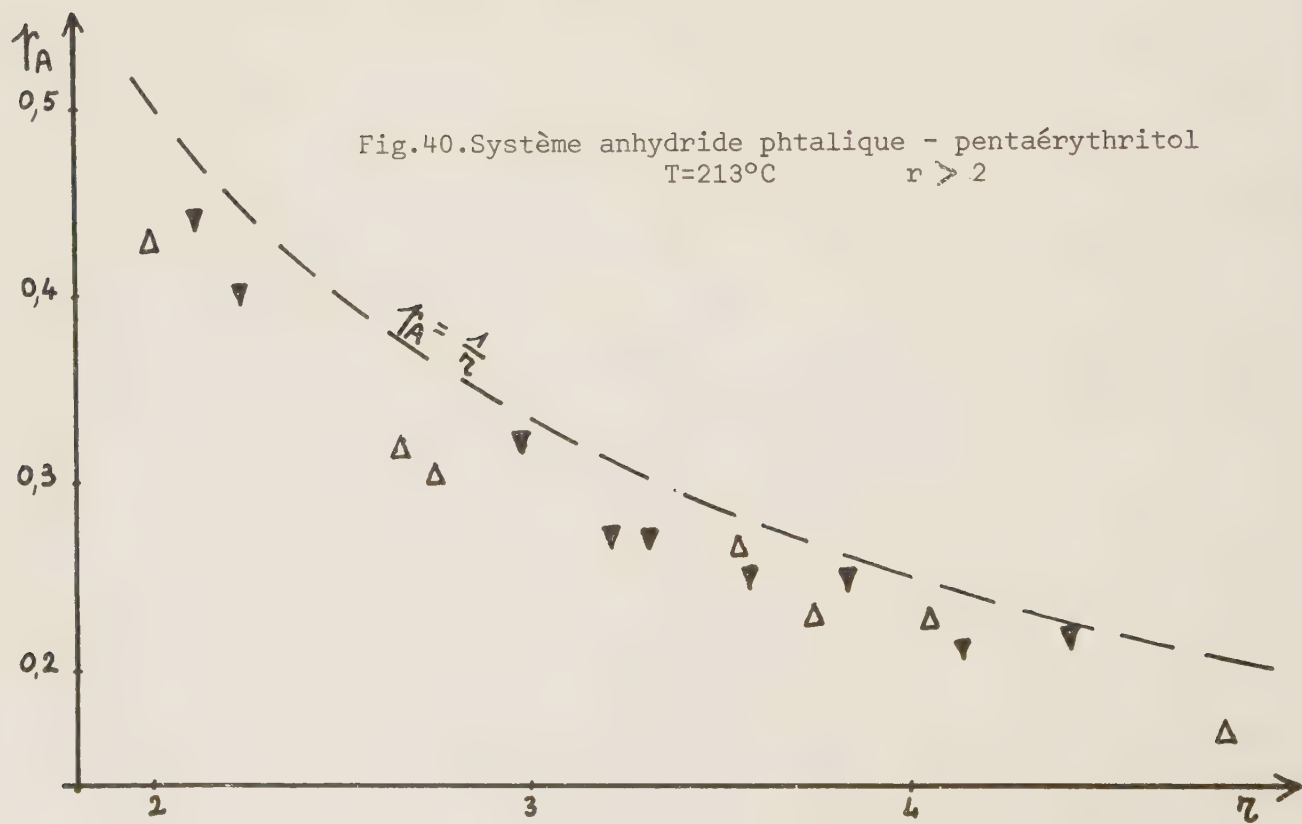
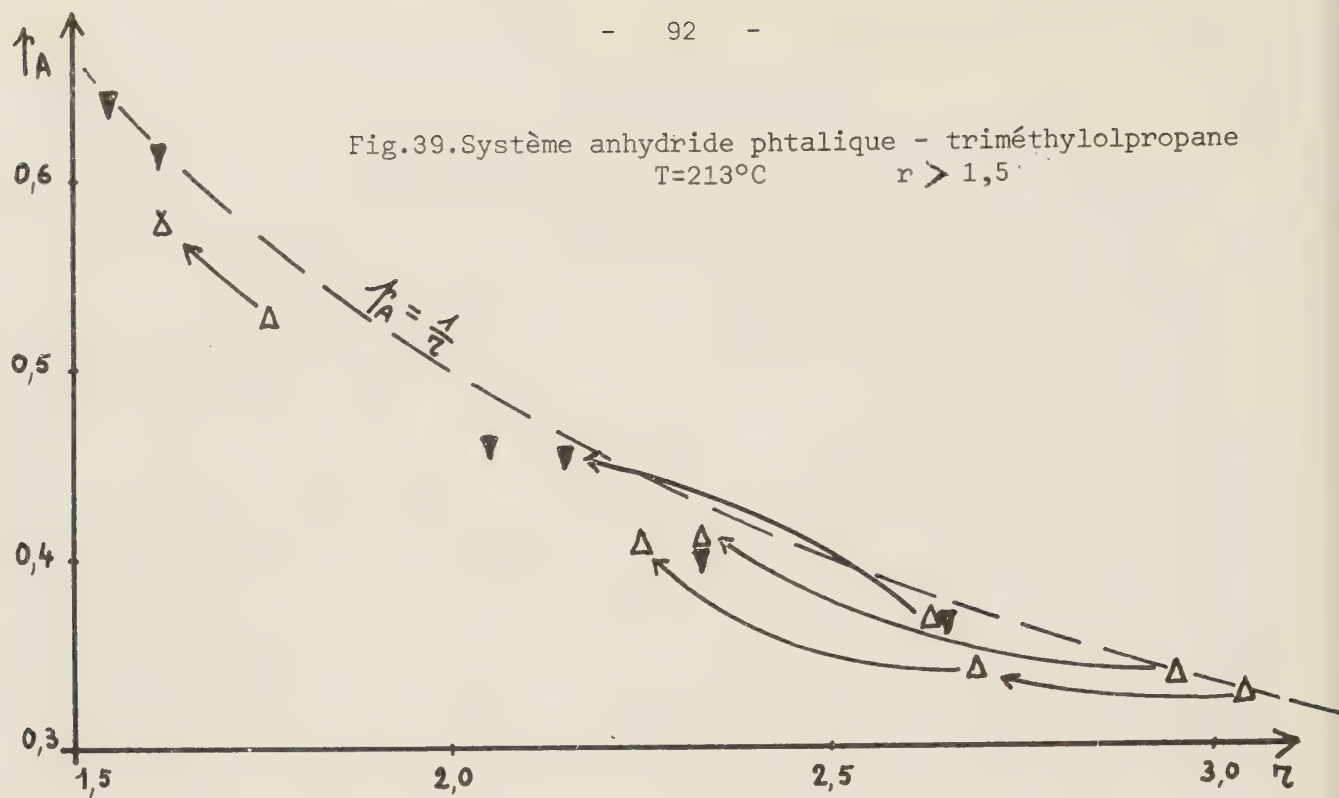


Fig.38.Système acide tricarballique - triméthylolpropane.



Essais	t_{mn}	r	$p_A = \frac{1}{r}$	$p_A \text{ exp.}$	Etat
N°1	180	3,08	0,32	0,32	non gel
	+ 60	2,69	0,39	0,34	non gel
	+ 75	2,25	0,44	0,41	non gel
N°2	150	2,95	0,34	0,34	non gel
	+ 120	2,33	0,43	0,41	non gel
N°3	300	2,65	0,38	0,37	gel
N°4	90	2,63	0,38	0,37	non gel
	+ 150	2,15	0,46	0,45	gel
N°5	240	2,33	0,43	0,40	gel
N°6	180	2,05	0,49	0,46	gel.

3°/ - En rapport avec cette possibilité de réarrangement nous allons commenter ici les résultats publiés par K.A. ANDRIANOV et coll. (40 à 45) (84). Ces résultats ont déjà été cités à l'occasion des systèmes 3-2 fonctionnels, systèmes pour lesquels nos observations quant à l'effet de la longueur de chaîne sur le point de gélification sont en contradiction avec leurs propres observations.

Ces chercheurs ont préparé différents composés oligomères dans le but d'obtenir par polycondensation des copolyesters à structure régulière. A cet effet, ils ont synthétisé un certain nombre d'esters-acides qu'ils ont faits réagir soit sur des polyols (diol, triol, tétrol), soit sur des diamines, soit enfin, sur des esters-alcools.

En ce qui concerne le degré d'avancement à la gélification, les résultats figurent dans les tableaux suivants.

Systèmes	N°	Monomères en proportions stoechiométriques	P _{exp.}	P _{th} FLORY	P _{th} BRUNEAU
A ₄ + B ₂	1	C CH ₂ OC(O) (CH) ₄ COOH (I)+HOCH ₂ CH ₂ OH	20	57,5	67
"	2	I			
"	3	I	25	57,5	67
"	4	I	27	57,5	67
"	5	I	33	57,5	67
"		CH ₃	35	57,5	67
"	6	I	44	57,5	67
"	7	I	54	57,5	67
"	8	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₂ COOH +HO(CH ₂ CH ₂ O) _x H (mol. wt. 1000)	21	57,5	67
"	9	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₄ COOH +O[Si(CH ₃) ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH] ₂ (II)	40	57,5	67
"	10	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₈ COOH +II	46	57,5	67
"	11	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₄ COOH +O[Si(CH ₃) ₂ CH ₂ NH] ₂ (III)	40	57,5	67
"	12	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₈ COOH +III	45	57,5	67
A ₄ + B ₃	13	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₂ COOH +C ₆ H ₅ Si[OsI(CH ₃) ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH] ₃ (IV)	35	41	58,3
"	14	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₄ COOH +IV	36	41	58,3
"	15	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₈ COOH +IV	40	41	58,3
"	16	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₄ COOH +C ₂ H ₅ [OsI(CH ₃) ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH] ₃ (V)	21	41	58,3
"	17	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₈ COOH +V	39	41	58,3
"	18	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₂ COOH +Si[OsI(CH ₃) ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH] ₄ (VI)	20	33	50,0
"	19	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₄ COOH +VI	23	33	50,0
"	20	C CH ₂ OC(O) (CH ₂) ₈ COOH +VI	24	33	50,0

Systèmes	Monomères en proportions stoechiométriques.	P _{exp} %	P _{FLORY}	P _{BRUNEAU}
A ₃ + B ₂	Trisuccinate de triméthylolpropane			
	Triadipate de triméthylolpropane			
	Trisébacate de triméthylolpropane			
	éthylèneglycol	62-67	71	80
	butylèneglycol			
A ₃ + B ₄	1,1,1-triméthyloléthanetrisébacate + bis(1,1,1-triméthyloléthane)adipate	40	41	58,3

Résultats publiés par K.A. ANDRIANOV, M.B. FROMBERG et
T.M. BELKINA (41) (42).

Les écarts constatés entre p_A expérimental et $p_{calculé}$ pour presque tous les systèmes sont tellement importants qu'un rapprochement avec les valeurs obtenues en appliquant la théorie de P.J. FLORY et en prenant pour fonctionnalité la fonctionnalité moyenne des noeuds est évidemment dénué de signification.

Si ces valeurs sont comparées à celles que fournit la théorie de C.M. BRUNEAU en considérant le système de départ, sans autre analyse, les écarts sont aussi très importants. Mais il nous a semblé nécessaire de tenir compte des réarrangements. Les polycondensations ont lieu à 150-160°C pendant des temps assez longs, 2 à 16 heures, et il est bien connu que déjà à ces températures les réactions d'alcoolyse, d'acidolyse et de transestérification, sont possibles. Il convient donc de reconsidérer les systèmes de ce point de vue, ce qui modifie à la fois le degré d'avancement à prendre en considération et le système théorique sur lequel porte le calcul.

- a - Modification du degré d'avancement.

La polycondensation porte sur des produits qui ont déjà subi une prépolycondensation de 50%. Il faut donc considérer que le degré d'avancement est le suivant, mesuré en liaisons ester :

$$p'_{cr} = 0,5 + 0,5 \times p_{cr}$$

- b - Système théorique de départ.

Le calcul a priori du degré d'avancement va se faire non plus sur un système ester-acide/glycol, par exemple, mais sur un système polyol, diacide, glycol.

Ainsi le système tétraadipate de pentaérythritol/butanediol-1,4, système 4-2 fonctionnel, devient le système pentaérythritol, acide adipique, butanediol-1-4, système pour lequel la théorie de C.M. BRUNEAU fournit des relations pour le calcul de p_{cr} .

Les systèmes 3-2 et 4-2 fonctionnels (A_3+B_2 et A_4+B_2) deviennent des systèmes 3-2 et 4-2 fonctionnels pour lesquels α et β (voir p. 16) n'ont plus les valeurs 0 et 1, mais 0 et $\frac{1}{2}$.

Dans le cas $r = 1$, le degré d'avancement critique est donné par la relation :

$$\frac{p[1-p^2(1-\beta)]}{2(1-p)} = \frac{2}{\bar{F}-2}$$

Soit quand $\bar{F} = 3$	$p^3 - 10p + 8 = 0$	$p = 0,865$
quand $\bar{F} = 4$	$p^3 - 6p + 4 = 0$	$p = 0,773$

Les systèmes 4-3 et 4-4 fonctionnels (A_4+B_3 , A_4+B_4) deviennent des systèmes 3,5-2 et 4-2 fonctionnels, pour lesquels α et β ont les valeurs

0 et 1, la formule est donc celle qui figure p. 18 pour les systèmes de ce type, soit quand $r = 1$

$$p_{cr} = \frac{4}{\bar{F} + 2} \quad \text{avec } \bar{F} = 3,5 \text{ et } 4.$$

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Systèmes	p'_{cr} ANDRIANOV	p_{cr} (I) BRUNEAU	p_{cr} (II) BRUNEAU
3/2	0,81 - 0,835	0,865	0,818
4/2	0,60 - 0,68	0,773	0,702
4/3	0,61 - 0,70	0,728	0,695
4/4	0,60 - 0,62	0,666	0,640

Les valeurs données par ANDRIANOV sont recalculées suivant la formule donnée en a/

p_{cr} (I) correspond aux valeurs calculées à partir des fonctionnalités nodales réelles.

p_{cr} (II) correspond à des valeurs calculées de la même façon, mais en utilisant les fonctionnalités fictives déterminées expérimentalement dans les chapitres précédents.

Nous avons pris les valeurs suivants pour la fonctionnalité fictive :

- système 3-2 fonctionnel : $\bar{F} = 3,33$ (cas de l'acide adipique)
- système 4-2 fonctionnel : $\bar{F} = 4,25$
- système 4-3 fonctionnel : $\bar{F} = \frac{3,33 + 4,25}{2} = 3,76$
- système 4-4 fonctionnel : $\bar{F} = 4,25$

Nous constatons que les valeurs p'_{cr} sont très proches des valeurs $p(II)_{cr}$, ce qui nous semble justifier l'hypothèse des réactions d'échange développée ici.

Il est aussi possible d'expliquer de cette façon le fait que le point de gélification augmente quand les chaînes carbonées s'allongent. Les réactions de réarrangement sont sensibles à la longueur des chaînes et la réalité de l'hypothèse sur laquelle repose notre démonstration aussi.

Néanmoins cette démarche a l'avantage de présenter des résultats expérimentaux et théoriques beaucoup plus cohérents. Elle permet aussi de vérifier dans une certaine mesure la généralité des valeurs des fonctionnalités fictives que nous avons calculées auparavant d'après nos résultats expérimentaux.

CONCLUSION GENERALE.

La première observation sur laquelle nous désirons insister en commençant est celle relative à la réactivité des fonctions hydroxyle. Toutes les théories de la gélification font une hypothèse générale d'égale réactivité des fonctions. Les écarts constatés ensuite par les expérimentateurs entre la théorie et l'expérience sont alors attribués à une différence de réactivité dont la théorie ne tenait pas compte. Et, sans citer aucun travail expérimental un certain nombre d'auteurs proposent des perfectionnements théoriques en tenant compte des différences de réactivité.

Nos expériences montrent clairement, en ce qui concerne la différence de réactivité entre les groupes hydroxyle primaires et secondaires, qu'il n'est nul besoin d'en tenir compte théoriquement. La cinétique peut être différente, mais les courbes de gélification sont indépendantes du polyalcool, que r soit supérieur ou inférieur à 1.

En ce qui concerne les réactions secondaires, souvent invoquées et relativement mal mises en évidence, la détermination du domaine complet de gélification pour chaque système, jointe à un changement de température, permet de s'en faire une idée assez juste.

Il ne fait aucun doute que la formation d'anhydride pour les systèmes acide tricarballoylique/polyols, change la valeur du point de gel et que ce changement dépend de la température. Or la température est un paramètre régulièrement négligé.

La réaction d'éthérification a été soigneusement mise en évidence. La zone où cette réaction a lieu est relativement restreinte et la détermination indirecte des liaisons éther en donne l'importance.

Cette réaction secondaire n'explique absolument jamais les écarts existant entre la théorie et l'expérience pour les systèmes que nous avons examinés.

L'étude des systèmes triolcool/diacides nous a fourni deux renseignements intéressants : le rôle de la longueur de chaîne du diacide d'une part, le comportement différent des diacides suivant la parité. Ces deux caractères obligent à user des comparaisons entre théorie et expérience avec prudence. L'étude d'un seul système, surtout lorsqu'elle porte uniquement sur le système stoechiométrique, ne suffit pas pour juger de la validité ou non d'une théorie.

Le comportement particulier de l'anhydride phthalique (ou de l'acide orthophthalique) est aussi une observation intéressante. L'hypothèse dans ce cas d'une différence de réactivité nous semble pleinement justifiée, mais cette différence n'est pas une valeur définie ², par exemple (10), elle est infinie. La théorie de C.M. BRUNEAU fournit alors une relation mathématique très simple pour le degré d'avancement au point de gel. Or cet anhydride est très utilisé industriellement et sert souvent dans des systèmes expérimentaux pour contrôler une théorie (46) (64). Nous avons vu que son comportement ne peut pas être assimilé à celui d'un diacide ordinaire.

Enfin, nous avons généralement constaté l'existence d'une fonctionnalité fictive des noeuds, différente de la fonctionnalité nodale réelle. Cette différence ne peut pas être imputée, nous l'avons signalé, à l'existence de réactions secondaires. Lorsque ces réactions existent, leur prise en compte n'expliquent pas la totalité de l'écart. Dans le cadre de la théorie des graphes stochastiques appliquée à la synthèse de polyesters tridimensionnels, cette fonctionnalité fictive révèle un mécanisme particulier du processus réel de polycondensation. Elle traduit une modification (en général exaltation) de la réactivité des sites portés par les unités appartenant aux chaînes macromoléculaires. Une exaltation de la réactivité, d'origine physico-chimique, conduit à une tendance accrue à la cyclisation, liaisons intramoléculaires, entraînant

prématurément la gélification. Une diminution de la réactivité conduit à l'effet inverse.

Les causes peuvent être d'origines diverses. Elles peuvent être d'origine purement thermodynamique. Il sera alors question d'"effets de substitution" (53), la vitesse de formation d'une liaison étant fonction d'autres liaisons existant déjà sur la molécule.

Les causes peuvent être liées à la structure (44) (84). Ainsi l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires peut hater la gélification en créant des noeuds physiques dans le réseau.

Elles peuvent enfin être liées à une préséparation de phase (56) (97) (98).

Cette préséparation de phase est fondée sur des observations effectuées par microscopie électronique et ultrafiltration (56).

Dans tous les cas l'effet est le même. Il se traduit par l'exclusion (ou l'inclusion) d'une certaine proportion de molécules d'acide et/ou d'alcool du sous-ensemble statistique gélifiable le plus probable. Ce résultat était prévisible dans la mesure où la théorie des graphes donne comme point de gel une valeur qui est une limite théorique maximale des valeurs possibles.

Mais il nous semble qu'une étape est franchie. En effet avec les théories classiques de la gélification, comportant les deux hypothèses fondamentales que sont la non-cyclisation et l'égale réactivité des fonctions, les écarts observés étaient généralement interprétés par un certain nombre de réactions de cyclisation et par la différence de réactivité, réelle ou supposée, des groupements fonctionnels. Il s'y ajoutait aussi des considérations sur l'éventualité de réactions secondaires.

La théorie de C.M. BRUNEAU intègre la cyclisation, mais conserve l'hypothèse d'une égale réactivité des groupes fonctionnels. Or

notre travail montre que la différence de réactivité, soit n'intervient pas sur le point de gélification (cas des polyalcools), soit joue bien un rôle, mais n'explique pas une fonctionnalité fictive qui reste, par exemple, supérieure à la valeur nodale (cas de l'anhydride phtalique). De plus l'existence de réactions secondaires effectivement constatée, ne permet pas non plus d'interpréter les écarts entre la théorie et l'expérience. Les valeurs des fonctionnalités fictives que nous avons relevées, valeurs caractéristiques non d'une unité multifonctionnelle mais d'un système, ou d'une classe de système, indiquent l'existence de phénomènes qui sont d'un ordre de grandeur différent de celui auquel se situe les différences de réactivités intrinsèques des groupes fonctionnels ou les réactions secondaires, éthérification et formation d'anhydride.

Toute théorie, par ses approximations, abandonne une part de la richesse que contient la réalité. Les progrès théoriques viendront désormais d'un travail expérimental approfondi. Ainsi le comportement des diacides pairs et impairs dans la gélification n'est prévu par aucune théorie et ne peut actuellement être interprété.

A N N E X E I

A/ - L e s m o n o m è r e s.

Les différents monomères utilisés figurent dans les tableaux I et II, polyacides (I) et polyalcools (II). Les caractéristiques essentielles sont indiquées pour chacun, ainsi que l'origine et les méthodes de purification.

Ces méthodes, répertoriées par des lettres capitales dans les tableaux sont les suivantes :

A - Purification par recristallisation dans l'eau bidistillée.

B - Purification par préparation du sel de sodium en solution aqueuse.

La solution est traitée à chaud par du noir végétal, et filtrée. L'acide est récupéré par déplacement du sel par l'acide chlorhydrique dilué, essoré, lavé, et séché sous vide sur potasse en pastille.

C - Purification par sublimation.

D - Purification par recristallisation dans un mélange 50-50 de dichloro-1,2 éthane et dioxanne (3).

E - Préparation à partir d'acide bromo-11 undécanoïque, fourni jadis par la Société ORGANICO, suivant la méthode décrite par J. WALKER et J.S. LUMSDEN (86).

F - Dissolution dans du tétrachlorure de carbone, filtration et évaporation sous vide à l'évaporateur rotatif.

G - Pas de purification.

H - Distillation sous pression réduite.

I - Recristallisation dans un mélange éther-acétone (87).

Monomères	M	F°C	Acidité %	Méthode de purification	Origine
Acide succinique	118,09	183,5	> 99,8	A	Prolabo
Acide glutarique	132,11	97	> 99,5	C	Laboratoire
Acide adipique	146,14	153	> 99,8	A	Prolabo
Acide azélaïque	188,22	108	> 99,8	A	Laboratoire
Acide sébacique	202,24	132	> 99,8	B	Prolabo
Acide brassylique	244,33	114-5	> 99,5	A et B	Fluka
Acide tétradécanedioïque	258,36	126	> 99,7	B	Fluka
Anhydride phtalique	148,03	131	> 99,7	C	Prolabo
Acide orthophtalique	166,13	décomp.	> 99,7	A	Prolabo
Dichlorure de téréphtaloyle	203,03	78	> 99,3	F et C	Fluka
Acide tricarballoylique	176,12	163	> 99,7	D	Fluka
Anhydride cyclohexane-dicarboxylique-1,2	154,08	32	> 99,4	G	E.G.A.
Acide hydroxy-11 undécanoïque	202,3	67	> 99,3	E	Laboratoire

Monomères		F°C	Eb°C mm Hg	²⁰ _{n_D}	Méthode de purification	Origine
Butanediol-1,4	90,12		106-8/10 ⁻²	1,4450	H	Prolabo
Glycérol	92,09		150-10 ⁻²	1,4729	H	Prolabo
Pentaérythritol	136,15	264			A	Prolabo
Erythritol	122,12	120			G	Prolabo
Triméthylolpropane	134,18	59,0			I	Prolabo
Hexanetriol-1,2,6	134,18		159-9/1,5		H	Fluka
Hexanetriol-1,2,3	134,18		96-8/0,5		H	Laboratoire
Hexanetriol-2,3,4	134,18		102-4/1		H	Laboratoire
Hexanetriol-1,2,4*	134,18		123-5/1		H	Laboratoire

* - Ce triolcool a été obtenu en trop faible quantité pour permettre l'étude complète du domaine de gélification.

B/ - Synthèse de monomères.

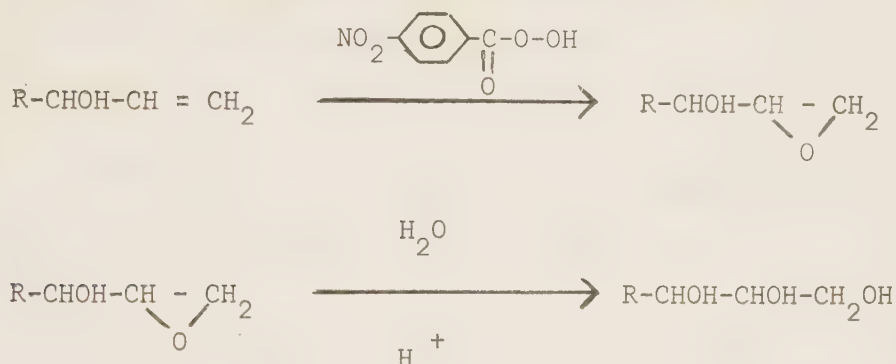
Différents hexanetriols ont été préparés afin de disposer de produits possédant des hydroxyles primaires ou secondaires situés de façon variable sur la chaîne carbonée.

Principe .

Le principe de la préparation reprend un mode opératoire proposé par M. VILKAS (88) pour préparer des époxydes à partir d'oléfines.

Les produits de départ seront des monoalcools éthyléniques. L'époxyde est préparé par action de l'acide paranitroperbenzoïque en milieu chloroformique. L'hydrolyse de l'époxyde (89) (90) conduit au trialcool correspondant.

La suite de réactions est la suivante :



Les produits ainsi préparés sont :

Hexanetriol-1,2,3	à partir de l'hexène-1 ol-3.
Hexanetriol-2,3,4	à partir de l'hexène-2 ol-4.
Hexanetriol-1,2,4	à partir de l'hexène-1 ol-4.

Les alcools éthyléniques ont été fournis par la Société FLUKA.

Résultats .

L'époxyde correspondant a été isolé à chaque fois.

a/ Hexène-1 ol-3 $Eb_{760} = 134^{\circ}C$

Epoxy-1,2 hexanol-3 $Eb_{18} = 83-3,5^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,4337$

$[Eb_{21} = 87-90^{\circ}C ; n_D^{20} = 1,4329 (91)]$

Hexanetriol-1,2,3

Liquide très visqueux, qui cristallise en partie au bout de quelques jours à la température ordinaire - Mélange de stéréoisomères (92).

$Eb_{0,5} = 96-8^{\circ}C$

$[Eb_{14} = 167,5-68^{\circ}C (93)]$

<u>Analyse</u> :	Calc. %	C 53,75	H 10,65	O 35,56
	Tr.	53,66	10,45	35,80.

b/ Hexène-2 ol-4 $Eb_{760} = 135-35,5^{\circ}C$

Epoxy-2,3 hexanol-4 $Eb_{12} = 66-7^{\circ}C$ $n_D^{20} = 1,4288$

$[Eb_{22} = 79,8-81^{\circ}C, n_D^{20} = 1,4275 (94)]$

<u>Analyse</u> :	Calc. %	C 62,07	H 10,34	O 27,59
	Tr.	62,12	10,32	27,63

Hexanetriol-2,3,4 $Eb_1 = 102-4^{\circ}C$

$[Eb_{20} = 155-56,5^{\circ}C (95)]$

Liquide très visqueux, à moitié cristallisé.

<u>Analyse</u> :	Calc. %	C 53,76	H 10,44	O 35,8
	Tr.	54,10	10,24	35,71.

c/ - Hexène-1 ol-4

Eb = 130-2°C

Epöxy-1,2 hexanol-4

Eb_g = 80-81°C

; n_D²⁰ = 1,4413

<u>Analyse</u>	<u>Calc.%</u>	C 62,07	H 10,34	O 27,59
	Tr.	62,78	10,32	26,67

Hexanetriol-1,2,4

Eb₁ = 123-5°C

[Eb₃₀ = 190-2°C , (96)]

Liquide pâteux, opaque.

<u>Analyse</u>	<u>Calc.%</u>	C 53,76	H 10,44	O 35,80
	Tr.	53,61	10,33	36,54.

Mode opératoire.

Préparation de l'épöxyde.

50 g d'acide paranitroperbenzoïque (80-90%) sont mis en suspension dans 150 cm³ de chloroforme, dans un tricol de 500 cm³.

20 g d'alcool éthylénique en solution dans 50 cm³ de chloroforme sont ajoutés peu à peu en maintenant la température vers 20°C avec un bain d'eau froide. L'agitation est poursuivie à la température ambiante pendant une dizaine d'heures.

L'acide paranitrobenzoïque formé et l'excès d'acide paranitroperbenzoïque sont essorés sur fritté 2 et abondamment lavés par du chloroforme.

Le filtrat et le chloroforme de lavage sont réunis et lavés plusieurs fois par une solution aqueuse de soude à 5%, puis séchés sur sulfate de sodium.

La solution est ensuite concentrée sous pression réduite à l'évaporateur rotatif, et distillée sous vide à l'aide d'une colonne à bande tournante (microcolonne de distillation à bande tournante "NORMAG").

Rendements 40-70%.

Hydrolyse de l'époxyde

14 g d'époxyde sont ajoutés goutte à goutte dans 50 cm³ d'eau bidistillée et 2 cm³ d'acide sulfurique concentré. La température est maintenue aux alentours de 5°C par un bain-marie pendant 1-2 heures. L'agitation est poursuivie pendant 5 à 10 heures.

L'acide est neutralisé par du bicarbonate de sodium. La solution est concentrée à l'évaporateur rotatif sous pression réduite. Il y a alors précipitation du sulfate de sodium formé. La solution concentrée est reprise par l'acétone, et filtrée pour éliminer le sulfate. La solution est à nouveau concentrée et le triolcool est distillé sous vide sur la colonne à bande tournante.

Rendement 70-80%.

Analyse infrarouge

Les différentes étapes de la synthèse et la pureté des monomères sont contrôlées par spectrographie infrarouge.

A N N E X E II

MODES OPERATOIRES

A/ - Polycondensation.

La polycondensation est effectuée suivant une méthode classique (99), à l'aide d'une jaquette thermostatée par reflux d'anisol (154°C), de phénol (182°C) ou de benzoate d'éthyle (213°C). Un barbotage d'azote R ($O_2 < 10$ ppm et $H_2O < 10$ ppm en volume) dans le tube à polycondenser limite les phénomènes d'oxydation, assure l'agitation du milieu et favorise le départ de l'eau formée. Le débit d'azote est de $40 \text{ cm}^3/\text{mn}$ environ.

La polycondensation porte sur une quantité globale de produits de l'ordre de 5 g. Le mélange initial, à la température ambiante dans le tube à polycondenser, est plongé dans le bain thermostaté. L'instant $t = 0$ est pris à partir du moment où les réactifs constituent une seule phase homogène.

La réaction est arrêtée lorsque la grande viscosité de la masse fondue, parfois la prise en masse, indique que la gélification est proche. Le tube est alors refroidi rapidement à l'eau froide.

Le polycondensat est récupéré en brisant le tube, préalablement trempé dans l'azote liquide, ce qui facilite le démoulage.

B/ - Départ des monomères - correction.

La partie supérieure du tube à polycondenser est rincée avec un solvant des deux monomères en présence. Vues les quan-

tités mises en oeuvre, l'éther ou l'acétone conviennent généralement. La solution de rinçage est évaporée, séchée et le résidu est pesé. L'acide contenu dans le résidu est dosé, après dissolution dans l'eau chaude, par de la potasse alcoolique en présence de phénol-phtaléine. Ceci permet de déterminer les quantités respectives d'alcool et d'acide qu'il faut déduire des quantités pesées au départ.

C/ - Dosage des fonctions acide libres.

0,3 à 0,6 g de polycondensat sont pesés et dissous à chaud dans un erlenmeyer par 35 cm³ d'acétophénone et 15 cm³ d'alcool éthylique.

Dans le cas où il se forme un anhydride moléculaire (acide succinique, acide tricarballoylique) 2 à 3 cm³ d'eau bidistillée sont ajoutés. (Cette addition d'eau n'a jamais entraîné une dégradation des polyesters).

Le dosage des fonctions acide se fait par conductimétrie, à l'aide d'un appareil TACUSSEL, type CD 6, à lecture directe.

Le réactif titrant est de la potasse alcoolique
~ 0,6 N.

Au moment du dosage, environ 30 cm³ d'alcool éthylique (rinçage de l'erlenmeyer) sont ajoutés, ainsi que quelques cm³ d'eau bidistillée, parfois nécessaires pour stabiliser les mesures de conductivité. La présence d'eau évite en particulier la formation d'un précipité salin. On tient compte de l'acidité du solvant.

Trois dosages au moins sont faits sur chaque polyester. La précision est de 1%.

Cas de l'anhydride phtalique.

Son dosage présente une difficulté. La présence d'alcool éthylique ne permet pas une bonne mesure, car il y a estérification partielle de l'anhydride phtalique (35). Le polycondensat est dissous à chaud dans un milieu solvant présentant deux phases : acétophénone et eau bidistillée. L'eau transforme l'anhydride en acide orthophtalique. L'alcool est ajouté au moment du dosage pour rendre le milieu homogène.

D/ - Mesure du degré d'avancement.

Si M est la masse totale du polycondensat, t le titre en fonction acide libre, m la masse sur laquelle on effectue le dosage, x_A le titre initial en fonction acide, avant polycondensation, et p_A le degré d'avancement, nous avons la relation :

$$M t = m x_A (1 - p_A)$$

M n'est pas égale à M_O , masse totale de départ, puisqu'il y a eu un départ d'eau proportionnel au degré d'avancement, soit :

$$M = M_O - x_A p_A \cdot 18$$

$$\text{D'où } (M_O - x_A p_A \cdot 18) t = m x_A - m x_A p_A$$

$$m x_A p_A - x_A p_A \cdot 18 t = m x_A - M_O t$$

$$p_A = \frac{m - \frac{M_O t}{x_A}}{m - 18 t}$$

$$t \text{ est déterminé par dosage, soit } t = \frac{v \cdot \tau}{1000}$$

v = volume de réactif titrant en cm^3
avec

τ = titre de la potasse alcoolique

Cas d'un anhydride d'acide.

Lorsque l'acide de départ est remplacé par un anhydride, il n'y a pas tout de suite départ d'eau. Il est possible de faire l'hypothèse justifiée et souvent faite (20) (35) (78) (100), qu'il n'y a aucun départ d'eau quand le degré d'avancement est inférieur à 0,5 ouverture du cycle anhydride par exemple dans le cas de l'anhydride phtalique, et que ce départ commence quand le degré d'avancement est supérieur à 0,5. Il y aura donc deux formules différentes :

$$\begin{array}{ll}
 p_A < 0,5 & M = M_0 \\
 & M_0 t = m x_A (1 - p_A) \\
 p_A = 1 - \frac{M_0 t}{m x_A} \\
 \\
 p_A > 0,5 & M = M_0 - x_A (p_A - 0,5) \cdot 18 \\
 & \text{d'où} \quad p_A = \frac{m - \frac{M_0 t}{x_A} - 9 t}{m - 18 t}
 \end{array}$$

E/ - Dosage des fonctions alcool.

Ce dosage est réalisé par acétylation en présence de catalyseur (101) (102).

0,2 - 0,4 g de polycondensat, pesés dans un erlenmeyer de 100 ml, sont traités par 5 ml d'une solution dans l'acétate d'éthyle d'anhydride acétique, ~ 2 M, contenant 28,8 g/l d'acide paratoluènesulfonique, à 50°C, pendant 30 mn.

Puis 2 ml d'eau bidistillée sont ajoutées, avec une bonne agitation pendant 5 mn. On rajoute ensuite 10 ml d'une solution

pyridine-eau (3-1). Au bout d'une dizaine de minutes l'acide en excès et l'acide du polymère sont dosés par de la potasse alcoolique $\sim 0,6$ N.

Le volume de réactif correspondant aux groupements alcool libre est obtenu par différence entre un dosage à blanc et le dosage effectué sur le polymère, corrigé de l'acidité propre du polymère.

La précision de ces mesures dépend donc, entre autre, de la précision avec laquelle est connue l'acidité propre du polymère. Précision 2-3%.

BIBLIOGRAPHIE

- 1/ - G. CHAMPETIER et L. MONNERIE "Introduction à la chimie macromoléculaire", MASSON Edit. 1969, p. 525.
- 2/ - W.H. CAROTHERS Trans. Faraday Soc. 1936, 32, 44.
- 3/ - P.J. FLORY, J. Amer. Chem. Soc. 1941, 63, 3083.
- 4/ - P.J. FLORY J. Amer. Chem. Soc. 1941, 63, 3091.
- 5/ - P.J. FLORY J. Amer. Chem. Soc. 1941, 63, 3096.
- 6/ - P.J. FLORY "Principles of polymer chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. 1953, p. 72.
- 7/ - R.J. BLACKINTON, Paint and Varnish Production, 1967, sept. 43.
- 8/ - W.H. STOCKMAYER J. Chem. Phys., 1943, 11, 45.
- 9/ - W.H. STOCKMAYER J. Chem. Phys., 1944, 12, 125.
- 10/ - L.C. CASE J. Polymer, Sci., 1957, 26, 333.
- 11/ - L.C. CASE, J. Polymer, Sci., 1958, 29, 445
- 12/ - L.C. CASE, J. Polymer Sci., 1959, 37, 155.
- 13/ - L.C. CASE, J. Polymer Sci., 1960, 48, 27.
- 14/ - M. JONASON, J. Appl. Polymer Sci., 1960, 4, 11, 129.
- 15/ - P.J. FLORY J. Amer. Chem. Soc. 1939, 61, 3334.
- 16/ - P.J. FLORY J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1057.
- 17/ - P.J. FLORY J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2255.
- 18/ - G. CHAMPETIER et R. VERGOZ, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1950, 69, 85.
- 19/ - J. PARROD, C.R. Acad. Sci., 1962, 1797.
- 20/ - R.H. KIENLE, P.A. VAN DER MEULEN et F.E. PETKE, J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 2258.
- 21/ - R.H. KIENLE, P.A. VAN DER MEULEN, et F.E. PETKE J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 2268.
- 22/ - R.H. KIENLE et F.E. PETKE J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1053.

- 23/ - R.H. KIENLE et F.E. PETKE J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 481.
- 24/ - T.F. BRADLEY Ind. Eng. Chem., 1940, 32, 694.
- 25/ - T.F. BRADLEY, H.F. PFANN Ind. Engnig. Chem., 1940, 32, 694.
- 26/ - W.H. STOCKMAYER et L.L. WEIL Résultats cités dans "Advancing Fronts in chemistry", S.B. TWISS, Edit. Reinhold Publishing Corp. N.Y. 1945, chap. 6, par W.H. STOCKMAYER.
- 27/ - M. GORDON et G.R. SCANTLEBURY J. Chem. Soc., B, 1967, 1.
- 28/ - I. WALTCHER et I. MILLER J. Amer. Chem. Soc. , 1955, 77, 3006.
- 29/ - F.E. HARRIS J. Chem. Phys., 1955, 23, 1518.
- 30/ - R.W. KILB J. Phys. Chem., 1958, 62, 969.
- 31/ - G. CHRISTENSEN Official Digest, 1964, 36, 28.
- 32/ - F.P. PRICE, J.H. GIBBS et B.H. ZIM, J. Phys. Chem., 1958, 62, 972.
- 33/ - F.P. PRICE J. Phys. Chem., 1958, 62, 977.
- 34/ - J.J. BERNARDO et P. BRUINS J. Paint Technol. 1968, 40, 527.
- 35/ - K. WEKUA et W. KLAUSCH, Farbe u. Lack, 1953, 59, 3, 85.
- 36/ - A. DI GIACOMO J. Polymer. Sci., 1960, 47, 435.
- 37/ - E.R. MOORE Thèse, Case Institute of Technology Ph. D., 1962.
- 38/ - CH.W. JOHNSTON Official Digest, 1960, 10, 1327.
- 39/ - S.H. PINNER, J. Polymer Sci., 1956, 21, 97, 153.
- 40/ - K.A. ANDRIANOV, M.B. FROMBERG et T.M. BELKINA, Polymer Sci., U.S.S.R., 1965, 7
- 41/ - K.A. ANDRIANOV, M.B. FROMBERG et T.M. BELKINA Polymer Sci., U.S.S.R., 1967, 9, 8, 2019.
- 42/ - K.A. ANDRIANOV, M.B. FROMBERG et T.M. BELKINA Polymer., Sci., U.S.S.R., 1967, 9, 10, 2550.
- 43/ - K.A. ANDRIANOV et V.N. YEMEL'YANOV, Polymer Sci. U.S.S.R., 1966, 8, 4, 733.

- 44/ - K.A. ANDRIANOV et V.N. YEMEL'YANOV,
Polymer. Sci., U.S.S.R., 1967, 3, 5, 1120.
- 45/ - K.A. ANDRIANOV et V.N. YEMEL'YANOV,
Polymer Sci. U.S.S.R., 1967, 9, 5, 1120.
- 46/ - R. BROWN, H. ASHJIAN et W. LEVINE
Official Digest, 1961, 4, 593.
- 47/ - C.M. BRUNEAU, C.R. Acad. Sci., 1967, 264, 758.
- 48/ - C.M. BRUNEAU, C.R. Acad. Sci., 1967, 267, 1168.
- 49/ - I.J. GOOD, Proc. Can. Phil. Soc., 1948, 45, 360.
- 50/ - I.J. GOOD, Proc. Roy. Soc. (London), 1963, A 272, 54.
- 51/ - T.E. HARRIS "The Theorie of Branching Processes",
Springer Verlag, Berlin, 1963.
- 52/ - M. GORDON Proc. Roy. Soc. (London) 1962,
A 268, 240.
- 53/ - M. GORDON et G.R. SCANTLEBURY Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 604.
- 54/ - M. GORDON Rev. Gen. Caout. Plast. "Plastiques",
1967, 4, 2, 111.
- 55/ - C.M. BRUNEAU, Thèse, Paris (1965), Ann. Chim. 1966,
1, 271.
- 56/ - E.G. BOBALEK, E.R. MOORE, S.S. LEVY, et C.C. LEE
J. Appl. Polymer. Sci., 1944, 8, 625.
- 57/ - D.H. SOLOMON, J. Macromol. Sci. (Revs.), 1967, C 1, 1,
179.
- 58/ - J.R. FLETCHER, L. POLGAR, et D.H. SOLOMON
J. appl. Polymer Sci. 1964, 8, 659.
- 59/ - D.H. SOLOMON et J.J. HOPWOOD J. appl. Polymer Sci., 1966, 10, 981.
- 60/ - D.H. SOLOMON et J.J. HOPWOOD, J. appl. Polymer Sci., 1966, 10, 993.
- 61/ - D.H. SOLOMON et J.J. HOPWOOD J. appl. Polymer Sci., 1966, 10, 1431.
- 62/ - D.H. SOLOMON et J.J. HOPWOOD, J. appl. Polymer Sci., 1966, 10, 1893.
- 63/ - D.H. SOLOMON, B.C. LOFT et J.D. SWIFT,
J. appl. Polymer Sci., 1967, 11, 1593.

- 64/ - A.H. STRECKER et D.M. FRENCH Amer. Chem. Soc., Div. Polymer. Chem. Preprints, 1966, 7, 2, 952.
- 65/ - T. YOSHIDA Chem. High Polymers (Tokyo), 1966, 23, 250, 107.
- 66/ - R.J. BLACKINTON J. Paint. Technol. 1967, 39, 513, 606.
- 67/ - S.S.LEVY Thèse, Case Institute of Technology Ph. D., 1960.
- 68/ - I. VANCISO-SZMERCSANYI et E. MAKAY-BODI J. Polymer. Sci.Part. C, 1968, 16, 3709.
- 69/ - E. MAKAY-BODI et I. VANCISO-SZMERCSANYI Eur. Polymer. J., 1969, 5, 145.
- 70/ - I. VANCISO-SZMERCSANYI, K. MAROS-GREGER et E. MAKAY-BODI Eur. Polymer. J., 1969, 5, 155.
- 71/ - K.A. ANDRIANOV, M.B. FROMBERG et T.M. BELKINA, Polymer Sci. U.S.S.R., 1967, 9, 10, 2545.
- 72/ - J.T. GEOGHEGAN, H.G. ARLT Jr. et C.O. MYATT, J. Paint. Technol. (1968), 40, 520, 209.
- 73/ - W.A. BONE et C.H.G. SPRANKLING J. Chem. Soc., 1902, 81, 34.
- 74/ - R.A. BRETT J. Oil and Color Chemist's Assoc. 1958, 41, 428.
- 75/ - P.H. HERMANS "Introduction to theoretical organic chemistry" Elsevier Publ. Co., 1954, p. 265.
- 76/ - E. EARL ROYAL "Advanced organic chemistry", Prentice-Hall, Inc., N.Y. , 1954, p.231.
- 77/ - F.L. BREUSCH et E. ULUSOY Fette Seifen Austr. Mitt. 1964, 66, 10, 739.
- 78/ - P. BRASSEUR et G. CHAMPETIER Bull. Soc. Chim., 1946, 13, 265.
- 79/ - P. BRASSEUR et G. CHAMPETIER Bull. Soc. Chim., 1947, 14, 117.
- 80/ - K. WEKUA et W. REISER Farbe u. Lack, 1952, 58, 7, 297.
- 81/ - K. WEKUA et W. REISER Farbe u. Lack, 1952, 58, 8, 345.
- 82/ - L. LEVASSEUR Peintures, Pigments, Vernis, 1954, 30 1, 44

- 83/ - L. LEVASSEUR Peintures, Pigments, Vernis, 1954,
30, 2, 134.
- 84/ - K.A. ANDRIANOV et V.N. YEMEL'YANOV
J. Macromol. Sci. (Chem.) 1967,
A 1, 3, 455.
- 85/ - V.V. KORSHAK et S.V. VINOGRADOVA
"Polyesters", Pergamon Press, 1965,
p. 266.
- 86/ - J. WALKER et J.S. LUMSDEN J. Chem. Soc., 1901, 79, 1193.
- 87/ - J.M. DERFER, K.W. GREENLER et C.E. BOORD
J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1863.
- 88/ - M. VILKAS Bull. Soc. Chim. 1959, 1401.
- 89/ - R.B. WAGNER et H.D. ZOOK "Synthetic organic chemistry",
N.Y. John Wiley, 1953, 72.
- 90/ - M.S. MALINOVSKII "Epoxydes and their derivatives",
I.P.S.T. Jerusalem, 1965, 110.
- 91/ - V.I. PANESEVICH-KOLYADA et T.A. GALYSHEVA,
Probl. Organ. Sinteza, Akad. Nauk
S.S.S.R. Otd. Obshch. i. Tekhn.
Khim., 1965, 23 - C.A. 64,
6595 g.
- 92/ - J. WIEMAN et J. GARDAN Bull. Soc. Chim. 1958, 999.
- 93/ - R. DELABY C.R. Acad. Sci., 1922, 1152.
- 94/ - V.I. PANESEVICH-KOLYADA et T.A. GALYSHEVA,
Probl. Organ. Sinteza, Akad. Nauk
S.S.S.R. otd. obshch. i. Tekhn.
Khim. 1965, 28. C.A. 64, 6596 i.
- 95/ - R. DELABY C.R. Acad. Sci., 1922, 1408.
- 96/ - H. FOURNIER Bull. Soc. Chim., 1895, 13, 121.
- 97/ - K. DUSEK J. Polym. Sci., part C, 1967, 16, 1289.
- 98/ - K. DUSEK et W. PRINS Adv. Polymer Sci. 1969, 6, 1.
- 99/ - M. LAVALOU Ann. Chim. 1961, 6, 835.

- | | |
|--|---|
| 100/ - W. REISER et K. WEKUA | Industr. Vern. 1953, <u>7</u> , 8, 209. |
| 101/ - R.S. STETZLER et C.F. SMULLIN | Anal. Chem. 1962, <u>34</u> , 2, 194. |
| 102/ - K. HEIDEL, W. DITTMANN et F. STURZENHOFECKER, | Makromol. Chem., 1966, <u>99</u> , 27. |
| 103/ - G.R. CORNISH | Chem. and Ind., 1948, 39. |

	Page
<u>INTRODUCTION.....</u>	1
<u>GENERALITES SUR LA GELIFICATION</u>	
I Théories classiques.....	3
II Théories actuelles.....	10
III Le point de gel	11
IV Eléments de la théorie des graphes stochastiques appliqués à la synthèse de composés macromolécu- laires.....	15
<u>PARTIE EXPERIMENTALE ET INTERPRETATION.</u>	
<u>1ère Partie</u>	
A/ - la polycondensation en masse	20
B/ - mesure du degré d'avancement	22
<u>2ème Partie</u>	
I Systèmes 3-3 fonctionnels.....	24
A/ - influence de la température	30
B/ - étude détaillée.....	31
C/ - discussion des résultats.	36
a/ - sous-domaine D_2	36
b/ - sous-domaine D_1	37
1/ - à 213°C	37
2/ - à 154-182°C	42
c/ - Conclusion.....	45
II Systèmes 4-3 fonctionnels.....	46
III Système pseudohétérogène 3-2-3 fonctionnel	50
Conclusion sur la 2ème partie	55
<u>3ème Partie</u>	
I Systèmes 3-2 fonctionnels	56
A/ - Triméthylolpropane-diacides linéaires	57

a/ - étude détaillée.....	57
b/ - discussion.....	65
B/ - Triméthylolpropane - Autres diacides	69
1°/ - a/ - avec l'anhydride et l'acide orthophtalique..	69
b/ - avec le dichlorure de téréphtaloyle	69
c/ - avec l'anhydride cyclohexane dicarboxylique-1,2	70
2°/ - Discussion	73
a/ - Anhydride et acide ortho-phta- lique.....	73
b/ - Dichlorure de téréphtaloyle	76
c/ - Anhydride cyclohexane dicarboxyli- que-1,2	76
C/ - Acide adipique-trialcools....	77
D/ - Influence de la température dans les systèmes 3-2 fonctionnels	81
II Systèmes 4-2 fonctionnels	82
Conclusion sur la 3ème partie	87
 <u>4ème Partie</u>	
Formation d'anhydride, réarrangement et gélification	89
1°/ - Système avec l'acide tricarballoylique	89
2°/ - Systèmes avec l'anhydride phtalique	89
3°/ - Commentaires sur les travaux de K.A. ANDRIANOV et coll.	93
CONCLUSION GENERALE.....	98
Annexe I Monomères - synthèse	102
Annexe II Modes opératoires	108
Bibliographie	113.

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V^e

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ETAT

THESE DE : ES SCIENCES PHYSIQUES

Nom : BURGAUD

Prénoms : Philippe

Né (e) le 11 Décembre 1942 à VICHY Dép^t Allier

SUJETS

1ère THESE : " Contribution à l'étude de la gélification des
polyesters tridimensionnels ."

2e THESE (Propositions faites par la Faculté) :

Vu et approuvé

Paris, le 19 Mai 1970

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer

Paris, le 19 mai 1970

Le Recteur de l'Académie
de Paris

Robert MALLET



